

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

SYNTHÈSE PAR PLASMA DE CATALYSEURS HÉTÉROGÈNES
SPINELLES MFe_2O_4 (M= Cu, CuNi)

Mémoire de maîtrise
Spécialité : Génie chimique

Nicolas DUMARESQ

Sherbrooke (Québec) Canada

Août 2019

Le 16 août 2019

Le jury a accepté le mémoire de Monsieur Nicolas Dumaresq dans sa version finale.

MEMBRE DU JURY

Nadi BRAIDY

Directeur

Audrey MOORES

Co-Directrice

Ana TAVARES

Évaluatrice

Jean-Michel LAVOIE

Rapporteur

RÉSUMÉ

Dans la majorité des procédés industriels, nous retrouvons à une certaine étape l'usage d'une réaction catalytique. Ces réactions catalytiques sont très souvent des réactions homogènes nécessitant l'utilisation de métaux nobles comme le Ru et Ir. En plus d'avoir recours aux métaux nobles, les procédés homogènes nécessitent des étapes complexes pour séparer les catalyseurs des produits formés. Ceci rend la réutilisation du catalyseur difficile, ce qui pose un problème au niveau économique et environnemental. Un effort est donc fait pour développer de nouveaux catalyseurs recyclables à base de métaux abondants. Cependant, les méthodes de synthèse utilisées requièrent plusieurs longues étapes ainsi que des recuits pour former les catalyseurs, ce qui a pour effet de fritter les nanostructures. Ce projet de maîtrise présente donc la synthèse plasma RF de nanoparticules ferrites MFe_2O_4 [$M = Cu, Ni_{0.5}Cu_{0.5}$] magnétiques pouvant être utilisées comme catalyseur hétérogène. La synthèse plasma est une voie de synthèse d'une seule étape qui permet de former en grande quantité des nanoparticules avec un contrôle précis de leur taille et de leur morphologie. En premier lieu, une série de synthèse $Cu_xFe_{3-x}O_4$ couplée à une caractérisation chimique, structurale et morphologique a permis de comprendre la formation des nanoparticules dans le réacteur plasma. Les propriétés uniques de la synthèse plasma permettent de synthétiser facilement et rapidement des nanoparticules de ferrites de cuivre décorées par des clusters de CuO et Cu(0) à leur surface. En deuxième lieu, la synthèse plasma RF de nanoparticules $(Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe_2O_4$ ainsi que son succès pour la catalyse de l'amination d'alcool sont présentés. En combinant une caractérisation exhaustive à l'optimisation des rendements catalytiques, les rôles du Ni, Cu et du Fe dans la réaction ont pu être déterminés. Ces résultats ont été présentés dans un article publié conjointement avec Dr Alain Li, étudiant ayant complété un doctorat à l'Université McGill, dans la revue ChemCatChem.

Mots-clés : Plasma RF, Catalyse, Spinelles, Ferrites, Caractérisation, STEM-EELS

REMERCIEMENTS

J'aimerais remercier en premier lieu mes superviseurs Pr Nadi Braidy et Pr Audrey Moores pour leur encadrement hors pair. J'aimerais aussi remercier le groupe de recherche du 2PIN, le groupe de recherche du professeur Moores et particulièrement Alain Li pour leur aide et leur soutien tout au long de mon parcours à la maîtrise. Je remercie aussi, Kossi Béré pour son encadrement et son expertise au laboratoire plasma sans qui je n'aurais pas été en mesure de compléter mes recherches. Je remercie les techniciens du département de génie chimique et biotechnologique de l'UdeS, Valérie Larouche, Isabelle Arsenault, Serge Gagnon, Stéphane Guay et André Bilodeau. Merci au personnel du Centre de Caractérisation des Matériaux (CCM) de l'UdeS, Sonia Blais, Stéphane Gutierrez, Charles Bertrand et Carl Saint-Louis de m'avoir formé sur les différents appareils de caractérisation et de m'avoir accompagné de près ou de loin dans la caractérisation de mes nanomatériaux. Je remercie le personnel du secrétariat du département Sylvie Lebrun, France Auclair et Louise Carbonneau qui m'ont grandement aidé tout au long de ma maîtrise, et ce toujours avec le sourire. Je remercie les professeurs Jocelyn Veilleux et Ryan Gosselin pour leur appui dans mon projet. Merci à Andreas Korinek et Nathalie Hamada du centre canadien de microscopie électronique pour les images HRTEM, STEM-HAADF et EELS utilisées pour ce projet.

Merci à mon comité évaluateur, Pr Nadi Braidy, Pr Audrey Moores, Pr Ana Tavares et Pr Jean-Michel Lavoie pour leurs temps et l'évaluation de ce mémoire.

Merci au FRQNT, CRSNG, la Chaire de recherche du Canada, Plasma Québec et le CQMF pour le financement de ce projet.

Un merci spécial à Romain Fernique et Fanny Casteignau de m'avoir soutenu chaque jour avec leur bonne humeur et leur compagnie dans le bureau de Sherbrooke ainsi que pendant les 5@8. Pour terminer, j'aimerais remercier ma famille, mes amis et ma conjointe de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de ma maîtrise.

TABLE DES MATIÈRES

1.	INTRODUCTION	10
1.2	Question de recherche	13
1.3	Objectifs du projet de recherche.....	13
2.	ÉTAT DE L'ART	13
2.1	Spinelle	14
2.1.1	Cristallographie	14
2.1.2	Synthèse	16
2.2	Système Cu-Fe-O	21
2.3	Caractérisation de nanoparticules	23
2.3.1	Microscopie électronique en transmission (TEM)	24
2.3.2	Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM)	26
2.3.3	Spectroscopie des électrons en pertes d'énergie (EELS)	27
2.3.4	Spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	32
2.3.5	Diffraction des rayons X	33
2.3.6	Affinement de Rietveld	35
2.4	Catalyse	36
2.4.1	Catalyse hétérogène	37
2.4.2	Spinelle.....	37
3	SYSTÈME CU-FE-O	40
3.1	Synthèse	42
3.2	Caractérisation	43
3.3	Conclusion	53
4.	SYNTHÈSE PLASMA (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄	55
4.1	Avant-propos.....	55
4.2	Plasma-made (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ nanoparticles for alcohol amination under microwave heating 57	
4.2.1	Introduction	57
4.2.2	Results and Discussion	61
4.2.3	Characterization of fresh catalyst	62
4.2.4	Catalytic results.....	67
4.2.4	Post-reaction characterization.....	79
4.2.5	Conclusions	84
4.2.6	Experimental Section	85
4.2.7	Acknowledgements.....	88
5	CONCLUSION	93
5.1	Travaux à explorer.....	95

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structure typique d'un spinelle.	14
Figure 2: Schéma de réacteur de synthèse utilisant le plasma thermique RF.	19
Figure 3: Diagramme de phase $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}_2\text{O}$ à l'air.....	22
Figure 4: : Schéma de la dégénérescence des orbitales du Cu^{+2} due à l'effet Jahn Teller.	23
Figure 5: Diffractogramme présenté dans la littérature [43] rapportant la formation du spinelle tetragonal CuFe_2O_4	24
Figure 6: Schéma d'un microscope électronique et transmission. CC BY-SA 4.0 [44]	25
Figure 7: a) Image de microscopie électronique en transmission de haute résolution b) Transformé de fourrier de l'image a.	26
Figure 8 : a) Spectre typique obtenu avec un spectromètre mesurant l'énergie perdue des électrons. b) Bruit continu d'un spectre EELS. c) Spectre EELS avec le bruit continu soustrait montrant les seuils K de l'oxygène (532 eV), $L_{2,3}$ du Fe (708 eV), du Ni (851 eV) et du Cu (930 eV).	28
Figure 9: Seuil d'absorption de a) l'oxygène b) Fe c) Cu d'environnement chimique différent....	29
Figure 10: a) Région d'intérêt dans laquelle un spectre-image EELS a été acquise b) Cartographie élémentaire EELS c) Histogramme trivarié des compositions des pixels de b. d) Carte de coefficient de corrélation suite à une analyse multivariée du spectre-image avec les spectres de référence tirés des zones identifiées en c.	30
Figure 11: Schéma des orbitales d'un atome et de ces différentes émissions. CC BY-SA 3.0 [45]	32
Figure 12 : Schéma démontrant le principe de la loi de Bragg.	33
Figure 13: Affinement de Rietveld du $\text{ZnCuFe}_2\text{O}_4$. Courbe rouge : affinement Rietveld, Courbe noire : Diffractogramme de l'échantillon, Courbe rose : Différence entre les courbes noir et bleu.	35
Figure 14: Schéma mécanistique de la réaction « Hydrogen borrowing ».	38
Figure 15: Exemple de réaction de cycloaddition [3+2] de Huisgen	40
Figure 16 : Pseudo diagramme de phase du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2CuO}$ montrant en rouge les différentes compositions injectées dans le plasma.	42
Figure 17 : Résultats d'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X de la poudre provenant du réacteur auxiliaire en rouge et du réacteur principal en vert.	43
Figure 18 : Micrographie TEM de l'échantillon a) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Principal}}$ b) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$	44
Figure 19: Résultats de l'affinement de Rietveld des poudres provenant du réacteur auxiliaire.	45
Figure 20: Distribution de taille de l'échantillon $\text{Cu}_{0.429}$	46
Figure 21: Image STEM-HAADF des échantillons a) $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$ b) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$ c) Cu_1^{Aux} d) Cu_4^{Aux}	47
Figure 22 Cartographie élémentaire EELS des signaux du Cu (vert), Fe (bleu) et O (rouge) des échantillons a) $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$ b) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$ c) Cu_1^{Aux} d) Cu_4^{Aux}	48
Figure 23 : a) Histogramme trivarié des intensités relatives en Cu, Fe et O pour Cu_1^{Aux} . Seuil EELS de b) O K c) Fe $L_{2,3}$ d) Cu $L_{2,3}$ des spectres de référence de l'oxyde (bleu), de la zone riche en cuivre (vert) et la zone CuO (rouge).	48

Figure 24: Seuil O K EELS d'une référence Cu ₂ O[74] (bleu), de CuO[74] (orange) et de la zone Cu-O (rouge).....	50
Figure 25 : Carte des coefficients des corrélations du spectre de référence de l'oxyde (bleu), du Cu-O (rouge) et du Cu (Vert) de l'analyse multivariée du a) Cu _{0.5} ^{AUX} b) Cu ₁ ^{AUX} c) Cu ₄ ^{AUX}	51
Figure 26 : Schéma de formation des particules dans le réacteur plasma.	53
Figure 27: Overview of alcohol amination through BH pathway.	58
Figure 28 : Former example of Ni/Cu for alcohol amination.....	59
Figure 29 : Schematic of inductively coupled radio-frequency plasma reaction chamber.....	61
Figure 30: XRF analysis of the (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} and (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{AUX}	63
Figure 31: X-ray diffractogram of a) (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} b) (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{AUX} Experimental pattern (black line), calculated pattern by Rietveld refinement (red line) and the difference plot (purple line). The stick pattern are the references used for the Rietveld refinement.....	63
Figure 32 : a) STEM-HAADF micrograph of a representative region of fresh (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} b) Details of a region of interest of the STEM-HAADF of (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} c) Intensity profile from Cu clusters decorating the oxide phase. d) EELS elemental map of Cu (green), Ni (red), Fe (blue) of the STEM-HAADF map shown in a).....	64
Figure 33 : a) Trivariate histogram made with the background-subtracted metal edges computed for each pixels of the EELS spectrum images of the fresh (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} . EELS edges of b) O K c) Fe L _{2,3} d) Ni L _{2,3} e) Cu L _{2,3} of the reference spectra of the phases marked in the trivariate histogram: oxides phase (blue) and the Cu-rich phase (green) and the Cu-Ni rich phase (red) f) Fit-coefficient maps of the reference spectra of the oxides (blue), Cu-rich (green) and Cu-Ni rich (red) phases.....	66
Figure 34 : Proposed mechanistic pathway for (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} -catalyzed alcohol amination.	73
Figure 35 : Unsuccessful substrates	76
Figure 36 : Cyclization of 1,5-pentanediol with aniline catalyzed by (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN}	77
Figure 37 ICP-MS (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} NPs before and after reaction : molar ratios of Ni, Cu and Fe.	80
Figure 38 : XRD pattern of (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} after 18 turnover cycles, Experimental pattern (black line), calculated pattern by Rietveld refinement (red line) and the difference plot (purple line). The stick pattern represents the reference pattern used for the Rietveld refinement.....	80
Figure 39 : a) STEM-HAADF map of a representative region of the spent (Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} . b) EELS elemental map of Cu (Red), Ni (Green), Fe (Blue) of the STEM-HAADF map shown in a)	81
Figure 40 : a) Trivariate histogram made with the background-subtracted metal edges computed for each pixels of the EELS spectrum images of the spent (Cu _{0.5} Ni _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} . EELS edges of b) O K c) Fe L _{2,3} d) Ni L _{2,3} e) Cu L _{2,3} of the reference spectra of the phases marked in the trivariate histogram: oxides phase (blue) and the Cu-rich phase (green) and the Ni-Cu rich phase (red) f) Fit-coefficient maps of the reference spectra of the oxides (blue), Cu-rich (green) and Ni-Cu rich (red) phases.....	83
Figure 41 : Scheme of the desactivation of the catalyst.	84

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des voies de synthèse de nanoparticules.....	17
Tableau 2 : Quantification EELS des zones oxydes.....	51
Table 3: Elemental composition of the truncated octahedron oxide NPs in $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ calculated from EELS reference spectrum as compared to the composition of what is injected in the reactor	67
Table 4 : Reaction of aniline with benzyl alcohol in the presence of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ under various conditions.[a]	68
Table 5: Time optimization of the model reaction using iPrOH as an additive.[a]	69
Table 6 : Control experiments.[a].....	71
Table 7: Mechanistic investigation on $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ -catalyzed alcohol dehydrogenation.[a]	72
Table 8: Mechanistic investigation on $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ -catalyzed imine reduction.[a]	72
Table 9: Microwave control experiments on $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ [a]	75
Table 10 : Reaction of benzyl alcohol with a range of aniline derivatives in the presence of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	76
Table 11. Reaction of aniline with a range of aliphatic alcohols in the presence of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ [a]	77
Table 12. Dehydrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline	78
Table 13. Recycling experiments for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ -catalyzed condensation of aniline with benzyl alcohol.[a]	78
Table 14 :Reaction of aniline with benzyl alcohol in the presence of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ on the gram scale.[a]	79
Tableau 15: Oxide composition of the spent $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ calculated from the EELS reference spectrum.	82

LISTE DES ACCRONYMES

XRF – Spectrométrie à fluorescence X

DRX – Diffraction des rayons-X

TEM – Microscopie électronique en transmission

STEM-HAADF - Microscopie électronique à balayage en transmission-fond sombre à collection grand-angle annulaire

XPS – Spectrométrie photoélectronique X

EELS – Spectroscopie des électrons en perte d'énergie

1. INTRODUCTION

Dans un contexte de changement climatique affectant les écosystèmes planétaires, la recherche scientifique pour apporter des solutions afin de ralentir ces changements est plus prolifique que jamais. Ainsi, dans plusieurs domaines de l'industrie chimique, de nouvelles solutions économiquement viables sont recherchées pour diminuer l'impact environnemental des procédés. Plus de 75% des procédés de production de produits chimiques ont recours à la catalyse et cela augmente à 90% pour les procédés ayant été développés dans les dernières années[1]. Parmi ces procédés, environ 80% d'entre eux ont recours à la catalyse hétérogène qui utilise majoritairement des catalyseurs à base de métaux nobles. Il est donc primordial de développer de nouveaux catalyseurs afin de réduire l'empreinte écologique de ces procédés. La catalyse hétérogène est basée sur les réactions à la surface des catalyseurs. Il faut donc développer de nouveaux catalyseurs à base de métaux abondant avec une grande surface spécifique.

Plusieurs proposent donc différents catalyseurs ayant une grande surface spécifique comme les zéolites, les nanostructures de métaux, les catalyseurs homogènes fixés sur un support et les oxydes[1]. Cependant, le fait d'utiliser des nanoparticules complique grandement la séparation du catalyseur de son milieu réactionnel afin de les réutiliser. Pour remédier à ce problème, la communauté scientifique s'est tournée vers l'utilisation de catalyseurs ayant des propriétés magnétiques. Ces propriétés magnétiques permettent donc de facilement récupérer les nanoparticules d'un milieu réactionnel à l'aide d'un champ magnétique externe[2]. Le spinelle, plus précisément la ferrite MFe_2O_4 , a gagné en popularité grâce à sa versatilité qui lui permet d'être utilisée dans plusieurs applications. La grande polyvalence du spinelle est due à sa structure très flexible et versatile qui peut accueillir différents métaux (M) dans son réseau. En choisissant le bon métal, il est possible d'augmenter son activité catalytique [3–5] ou d'optimiser sa structure pour lui permettre d'être utilisé dans les piles au lithium[6,7].

Les techniques conventionnelles de synthèse pour former ces nanoparticules sont généralement des voies hydrothermales[8], sol-gel[6,7,9] ou mécanique[10–12]. Ces méthodes nécessitent de nombreuses étapes allongeant parfois la synthèse sur plusieurs jours[9]. De plus, ces méthodes nécessitent une étape de recuit afin d'améliorer la cristallinité des particules. Ces recuits vont généralement causer le frittage des particules réduisant ainsi la surface spécifique des catalyseurs formés. De plus, ces techniques apportent des défis considérables lors de la mise à l'échelle du procédé de synthèse.

Dans l'optique de remédier à ces problèmes, le laboratoire *Plasma, Procédés et intégration des nanomatériaux* (2PIN) du professeur Nadi Braidy, a développé une expertise en synthèse de nanoparticules par plasma RF. Cette voie de synthèse permet de former en une seule étape une grande quantité de nanoparticules. La synthèse plasma des nanoparticules métastables spinelles NiFe_2O_4 a déjà été explorée au 2PIN. Cette étude a démontré que cette voie de synthèse permet d'avoir un contrôle très précis de la stœchiométrie et forme des particules de morphologie facettées spécifique au plasma[13]. Cette morphologie met en évidence des facettes d'orientations cristallographiques spécifiques qui ne sont normalement pas exposées dans les nanostructures typiquement obtenues avec les techniques de synthèse conventionnelles. Le fait d'exposer ces facettes pourrait être un avantage en catalyse hétérogène puisque certains atomes sont préférentiellement exposés au milieu réactionnel. Il a également été démontré qu'avec une quantité de nickel excédant la stœchiométrie NiFe_2O_4 , il est possible de déposer du monoxyde de nickel sur certaines facettes de la nanoparticule[14]. Le fait de former systématiquement cette nanocouche d'oxyde sur des particules magnétique pourrait être un avantage considérable advenant le cas où le NiO serait très actif pour une réaction catalytique quelconque. Ces particules ont par ailleurs démontré une bonne activité catalytique pour la réaction de réduction du CO_2 [15].

Traditionnellement, le développement de nouveaux catalyseurs se fait avec une méthodologie d'essai et erreur où une série de matériaux sont synthétisés puis testés comme catalyseur pour une réaction standard comme la réduction de nitroarene

[3,16,17]. Cette méthodologie est généralement accompagnée d'une caractérisation rapide et insuffisante qui parfois s'avère même erronée. Ainsi, il devient quasi impossible de pouvoir faire des liens clairs entre les propriétés microstructurales des matériaux et leur rendement catalytique. La méthodologie essais et erreurs doit donc être utilisée encore une fois en modifiant le matériau qui a démontré le meilleur rendement catalytique afin de faire une optimisation.

Avec l'avènement des techniques de caractérisation et de la simulation DFT, une méthodologie plus rationnelle se doit d'être utilisée afin de développer de nouveaux matériaux de façons plus efficaces. En utilisant les techniques de pointes, il est possible de faire une caractérisation complète à plusieurs échelles à trois niveaux : microstructural, chimique et morphologique. En déterminant les phases présentes et leur agencement spatial jusqu'à l'échelle du nanomètre, il est possible de comprendre les mécanismes de formation des nanoparticules ce qui facilite l'optimisation des techniques de synthèse. De plus, avec une caractérisation avant et après réaction, il est possible d'identifier les phases actives en catalyse, de déterminer les mécanismes réactionnels et d'étudier les changements de phases à la suite de la désactivation du catalyseur. En ayant une meilleure compréhension de leur rôle lors de la catalyse, il devient plus facile d'optimiser la voie de synthèse pour former un nouveau catalyseur qui favorise l'exposition des phases actives et qui prévient une désactivation précoce.

Ainsi, les travaux de ce mémoire explorent la synthèse plasma RF et la caractérisation complète de ferrites de métaux mixtes $M_xFe_{3-x}O_4$ où $M = Cu$ et $CuNi$ destinées à être utilisées comme catalyseur. Des liens pourront donc être faits entre les conditions de synthèse utilisées, les microstructures formées et les rendements catalytiques de ces nanoparticules.

1.2 Question de recherche

Quel est l'impact du ratio M/Fe sur la formation de nanostructures lors de la synthèse plasma RF des spinelles $M_xFe_{3-x}O_4$ [M = Cu, CuNi] et comment ces nanostructures ont une influence sur le rendement catalytique de ces spinelles ?

1.3 Objectifs du projet de recherche

Le projet de recherche consiste à étudier l'impact du changement du ratio M/Fe sur les nanostructures formées lors de la synthèse plasma RF des spinelles $M_xFe_{3-x}O_4$ [M = Cu, CuNi].

En premier lieu, une série de synthèse plasma RF de $Cu_xFe_{3-x}O_4$ [X = 0.5, 0.9, 1, 1.5, 2.4] est effectuée. Les microstructures seront identifiées par DRX, XRF, TEM, HAADF-STEM et EELS afin d'expliquer comment elles se forment dans le plasma. Ceci permettra de comprendre comment contrôler leur formation.

En deuxième lieu, le rendement catalytique du nanocatalyseur $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ synthétisé par plasma RF est exploré pour la réaction de l'amination d'alcool de plusieurs substrats par chauffage par micro-onde. Les phases actives pour la catalyse ainsi que le mécanisme de désactivation du catalyseur seront identifiées avec une caractérisation exhaustive des particules avant et après réaction par DRX, XRF, TEM, HAADF-STEM et EELS.

2. ÉTAT DE L'ART

Dans cette section, une revue de la phase spinelle : structure cristallographique et méthodes de synthèse seront présentées. Ensuite, une étude du système $Cu_xFe_{3-x}O_4$ sera abordée plus précisément, puis les différentes techniques de caractérisation nécessaires à ce projet seront décrites. Pour terminer, une revue de la littérature concernant la catalyse et les réactions catalysées par les spinelles sera présentée. Ainsi, tous les concepts à maîtriser seront couverts pour compléter ce projet.

2.1 Spinelle

Ces travaux de recherche se concentrent sur la formation spécifique de nanoparticules de phase spinelle. Le spinelle est une famille d'oxyde ayant une formule chimique AB_2X_4 , où A et B sont des cations alors que X est un anion (O, S, Se, Te). Les spinelles possèdent de nombreuses propriétés qui leur permettent d'être utilisées dans de multiples applications. [18]. En fonction des éléments qui les composent, ils sont particulièrement utilisés pour leurs propriétés électriques, magnétiques et catalytiques. Par exemple, les spinelles MFe_2O_4 ($M = Zn, Co, Ni$ et Cu) sont utilisés pour former des électrodes de batteries[19–21] et ces mêmes ferrites démontrent aussi de bons résultats dans le traitement des eaux [22]. De plus, ces spinelles peuvent être aussi utiliser dans de nombreuses réactions catalytiques qui seront abordées dans la section 2.4.

2.1.1 Cristallographie

Faisant partie du groupe d'espace $Fd3m$, l'unité cristalline du spinelle est représentée à la Figure 1 comme une combinaison de quatre sous-unités tétraogonales ayant au total deux molécules AB_2X_4 . Ces mêmes sous-unités peuvent aussi se diviser en deux cubes servant à décrire la position de chaque atome au travers de la maille cristalline. Il y a donc $Z = 8$ formules chimiques dans une unité cristalline d'un spinelle, ce qui fait un total de 56 atomes.

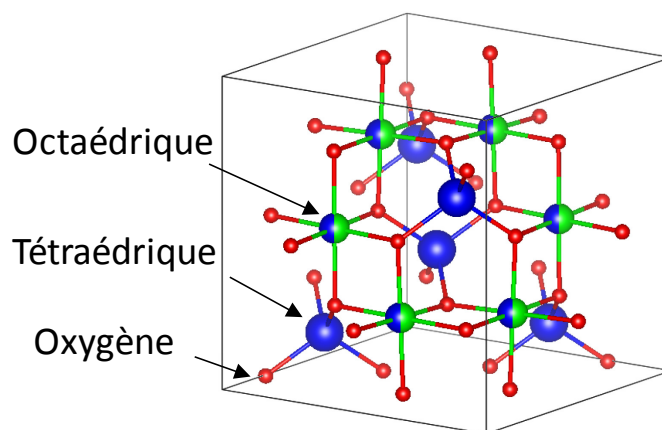


Figure 1: Structure typique d'un spinelle.

La disposition des atomes du réseau cristallin forme une structure cubique face centrée (fcc). De plus, les anions se positionnent également de façon pseudo-fcc (aussi appelé cubique à arrangement compact, ccp de l'anglais *cubic close-packed*) avec un paramètre de maille égal à la moitié de celui du spinelle. Ainsi, le paramètre de maille varie de 0,8 à 0,9 nm. Au total, 96 espaces libres sont retrouvées entre les anions dans une maille cristalline d'un spinelle. Parmi ces 96 espaces, seuls 24 sont occupés par des cations. La Figure 1 illustre deux sites de cations présents dans un spinelle, un site tétraédrique appelé site A et un site octaédrique appelé B. Les 24 sites occupés sont donc 8 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques ce qui donne la formule chimique AB_2X_4 [23].

Comme mentionné plus tôt, la position des anions à l'intérieur du spinelle peut être décrite par une structure ccp. Cependant, la position de ces anions est variable selon un seul paramètre u . Normalement, les anions sont éloignés légèrement de leur position idéale ccp. Ces mouvements peuvent causer de grands changements dans le réseau cristallin du spinelle, notamment dans les longueurs de liens interatomiques et les angles entre ceux-ci. Ils vont aussi jouer un rôle dans la diffusion des cations à l'intérieur du réseau. Il est à noter que l'augmentation du paramètre u augmente le volume des sites A et diminue le volume des sites B[23]. Les anions migrent ainsi jusqu'à ce que le volume des sites soit de la taille du rayon atomique des cations. La variation de ces volumes sera importante lorsque la distorsion Jahn Teller dans le cas du spinelle $Cu_xFe_{3-x}O_4$ causant la formation de la phase spinelle tétragonale sera abordée.

Il existe plusieurs combinaisons de cations pour former un spinelle, soit un spinelle 2-3 et 4-1. Les chiffres font référence à la valence des cations présents. Donc, dans un spinelle 2-3, des cations divalents et trivalents forment le spinelle. Pour ce projet, seuls les spinelles 2-3 seront abordés. Une notion permettant de préciser la description du spinelle introduite par Verley et Heilmann[24] est la notion de spinelle « normal » et de spinelle « inverse ». Cette notion caractérise la distribution des cations dans les sites d'un spinelle. Dans le cas d'un spinelle normal, les ions divalents en minorité (M1) sont tous situés dans les sites A alors que les ions trivalents en majorité (M2) sont tous situés dans les sites B.

Dans le cas d'un spinelle inverse, les sites A sont tous occupés par l'ion majoritaire trivalent alors que les sites B sont occupés de façon équitable par les ions divalents et trivalents. Pour bien identifier quels types de spinelle est discuté, une nouvelle formule incluant le degré d'inversion i du spinelle sera utilisée.

$$(\mathbf{M}(2)_i^{2+} \mathbf{M}(1)_{1-i}^{3+})^A \left[\mathbf{M}(1)_{\frac{i}{2}}^{3+} \mathbf{M}(2)^{3+\frac{2-i}{2}} \right]_2^B \mathbf{X}_4 \quad (\text{Eq 1})$$

Le degré d'inversion i décrit donc la fraction du site A qui est occupée par l'ion majoritaire dans le spinelle. Donc, pour un spinelle normal, $i=0$ et pour un spinelle inverse, $i=1$. Le spinelle peut cependant avoir un degré d'inversion allant de 0 à 1, par exemple une distribution aléatoire des ions aura un degré d'inversion $i = 2/3$. Plusieurs facteurs influencent le degré d'inversion d'un spinelle : la température, la contribution électrostatique à l'énergie de la maille, les rayons des cations, les charges cationiques et l'effet du champ cristallin [23]. Ce dernier facteur sera abordé encore une fois dans la section de la distorsion Jahn Teller dans le cas du spinelle $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et la phase spinelle tétragonal.

Jusqu'à présent, les spinelles abordés ont été définis avec un ratio de 3 cations pour 4 anions. Cependant, il est possible de s'éloigner de ce ratio pour former des spinelles non stœchiométriques. L'exemple le plus commun pour un spinelle non stœchiométrique est la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe}_{2.67}\text{O}_4$) distincte de la magnétite (Fe_3O_4) et de l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Des lacunes peuvent donc être introduites dans la maille cristalline ce qui influence les propriétés cristallographiques du matériau. Samuel Bastien, étudiant du groupe de recherche du Pr. Braidy, a élaboré dans sa thèse[25] un modèle reliant le paramètre de maille mesuré avec le degré d'inversion et les lacunes présentent pour le NiFe_2O_4 . La présence de ces lacunes sera donc à considérer pour ce projet.

2.1.2 Synthèse

Pour former des nanoparticules de phase spinelle, plusieurs voies de synthèse sont utilisées dans la littérature. Dans cette section, les méthodes les plus utilisées seront

abordées. Ainsi, nous pourrions avoir une idée des avantages et des inconvénients de chaque technique. (Tableau 1)

Tableau 1 : Avantages et inconvénients des voies de synthèse de nanoparticules		
Voies de synthèse	Avantages	Inconvénients
Sol Gel hydrothermal	<ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle stœchiométrique - Contrôle de la taille des particules 	<ul style="list-style-type: none"> - Longues étapes de synthèse - Recuit nécessaire - Forme des phases amorphes indésirables - Mise à l'échelle problématique
Co-précipitation	<ul style="list-style-type: none"> - Méthode très étudiée - Bon contrôle de la stœchiométrie 	<ul style="list-style-type: none"> - Longues étapes de synthèse - Mise à l'échelle problématique
Plasma	<ul style="list-style-type: none"> - Bon contrôle de la stœchiométrie - Grande quantité de poudre formée - Aucun recuit - Mise à l'échelle facile - Forme des particules facettées 	<ul style="list-style-type: none"> - Technique peu connue - Équipement dispendieux - Faible contrôle de la distribution de taille

Sol Gel hydrothermal

La technique de synthèse Sol-Gel, est une technique grandement utilisée dans la littérature pour faire la synthèse de nombreux spinelles, MFe_2O_4 ($M=Mn, Co, Zn, Cu, Ni$) [8–10, 25–27]. Elle consiste à mettre en solution un précurseur du métal désiré ainsi qu'un précurseur de fer avec un ratio Fe/M de 2. Par la suite, une quantité stœchiométrique d'acide citrique est ajoutée ce qui contrôle la taille et la forme des particules. Dans certaines publications, un léger excès d'acide est utilisé pour assurer la chélation totale des métaux en solution. Ensuite, une base est ajoutée, généralement du NaOH ou du NH_4OH , pour rendre la solution basique (pH 10-12). Par la suite, une procédure d'évaporation allant de 80°C à 180°C pendant 48 h est effectuée pour obtenir un précipité qui est appelé le *sol*. Pour remplacer cette étape, un groupe de recherche [6] procède par une déshydratation par l'éthanol. Ils ajoutent lentement 400 mL d'éthanol dans la

solution puis agitent à température pièce jusqu'à ce qu'un gel se forme. Celui-ci est par la suite séché. Dans tous les cas, les particules sont recuites avec des conditions variant de 300°C à 1000°C pour une durée de 6 h à 48 h.

Cette technique a comme avantage d'avoir un bon contrôle de la stœchiométrie et de la taille de particules. Cependant, elle a tendance à former des agglomérations de particules et former des phases amorphes indésirables.

Co-précipitation

La méthode de co-précipitation est sans aucun doute la plus utilisée dans la littérature[29–32]. C'est donc une technique très bien étudiée qui a fait ses preuves. La méthode ressemble grandement à celle du sol-gel à l'exception qu'aucun ligand comme l'acide citrique n'est ajouté. Les précurseurs sont mis en solution aqueuse, agités et chauffés pour bien solubiliser les sels utilisés. Par la suite, une base est ajoutée lentement pour précipiter les métaux jusqu'à un pH de 10 à 12. Cette étape se fait généralement à haute température (50 à 80 °C) pendant plusieurs heures. Le précipité est isolé, généralement par centrifugation, puis nettoyé avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Pour terminer, un recuit est nécessaire pour cristalliser et former la phase désirée. La température et le temps diffèrent selon le spinelle désiré : de 300 et 1400°C pendant 2 à 10 h.

Cette technique est grandement utilisée pour son grand contrôle de la stœchiométrie et de la distribution de taille. Cependant, la mise à l'échelle de cette technique est compliquée attribuable aux nombreuses étapes chronophages (24-48h).

Plasma

La synthèse par plasma inductif est une méthode de synthèse qui gagne de plus en plus sa place parmi les voies de synthèse de nanoparticules. Ceci est dû à son avantage d'avoir une très grande capacité de production de nanopoudre en une seule étape ne nécessitant aucun recuit subséquent. Du point de vue industriel, la synthèse plasma RF est donc une voie de synthèse qui gagne de plus en plus de crédibilité [33]. Ceci est notamment grâce

à des industries comme Tekna, compagnie issue des laboratoires de recherche de la faculté de génie de l'Université de Sherbrooke, qui est un leader dans la vente de système plasma RF ainsi que dans la vente de produit issu de la synthèse plasma RF. Ainsi, certains groupes ont déjà fait la synthèse de spinelle par plasma, soit le ZnFe_2O_4 ^{32, 33}, le $\text{CoNiFe}_2\text{O}_4$ [36] et le CoFe_2O_4 ^{35, 36}.

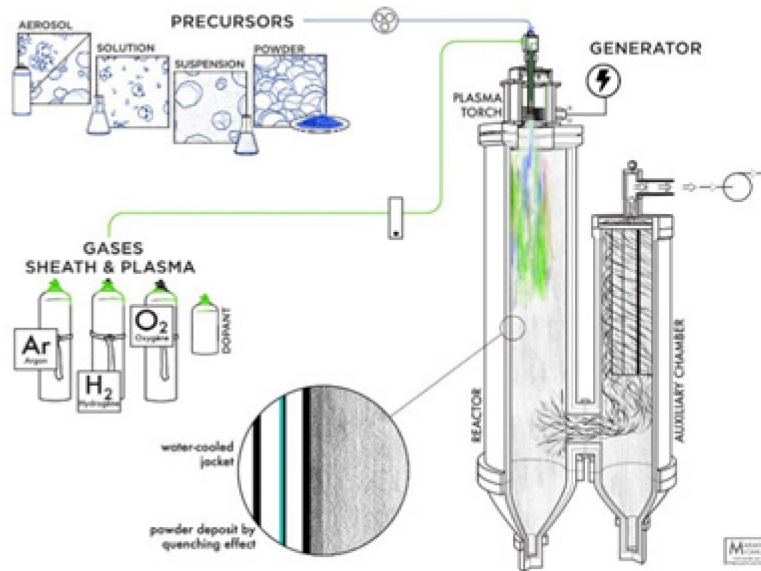


Figure 2: Schéma de réacteur de synthèse utilisant le plasma thermique RF.

Dans le laboratoire 2PIN, un réacteur de synthèse fut développé afin de produire des nanoparticules à partir de différents précurseurs. La conception de cette chambre (Figure 2) a déjà été publiée[39] et ne sera pas abordée dans le projet de cette maîtrise. Avec ce réacteur, un étudiant du laboratoire a déjà fait une étude de la synthèse du NiFe_2O_4 à partir de solution précurseur aqueuse[14]. La thèse rapporte la synthèse de particules facettées avec un contrôle quasi parfait de la stœchiométrie. La synthèse des différents spinelles pour ce projet a donc été basée sur ces résultats.

Une synthèse typique consiste à injecter de façons coaxiales un gaz, une solution aqueuse, une solution organique ou une poudre à l'aide d'une sonde d'atomisation dans une torche de plasma inductif. Un rideau d'Ar et O_2 est injecté à partir de la base de la torche afin de contrôler la trajectoire des particules et fournir un apport en oxygène nécessaire à la

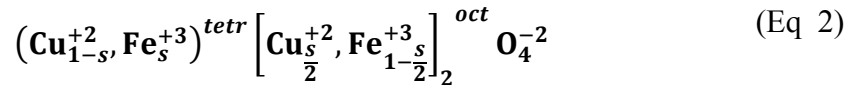
formation d'oxydes voulus pour ce projet. La torche est reliée à une source d'énergie de 3 MHz RF. Comme illustré dans la Figure 2, le système est relié à un réacteur cylindrique refroidi à l'eau appelé réacteur principal, qui est relié à sa base à un second réacteur, appelé réacteur auxiliaire. Dans le réacteur auxiliaire, 4 filtres microporeux sont connectés à une pompe à vide afin de pouvoir travailler à très basse pression (100-300 torr) dans la chambre de réaction.

Pour ce projet, une solution aqueuse contenant les nitrates des différents métaux choisis est injectée directement au centre de la torche plasma à l'aide d'une pompe péristaltique. Comme la stœchiométrie est généralement respectée pour la synthèse du NiFe_2O_4 [13] avec cette technique, le ratio molaire désiré dans les poudres devrait normalement être celui utilisé dans les solutions précurseurs. La solution précurseur est donc nébulisée directement au centre de la torche plasma ce qui engendre une évaporation du solvant et une nucléation homogène de nanoparticules. Ces nanoparticules vont par la suite entrer dans une boucle de recirculation dans laquelle elles subiront plusieurs cycles de fonte, de trempe et de recuit. Cette boucle de recirculation favorise donc une croissance contrôlée des nanoparticules. Le deuxième réacteur est construit de façon à créer un cyclone qui laisse traverser les nanoparticules ayant un diamètre hydrodynamique suffisamment grand vers le réacteur auxiliaire. Ces nanoparticules vont subir une trempe rapide sur les parois du réacteur et des filtres ce qui les fige dans la phase métastable spinelle. Les particules n'ayant pas atteint le réacteur auxiliaire subiront le même effet de trempe sur la paroi du réacteur principal. Plusieurs paramètres lors de la synthèse peuvent être ajustés. La puissance de la torche, le débit d'injection et le débit des gaz ont tous été fixés selon les paramètres utilisés lors de synthèse précédente [13] et n'ont pas changé pour ce projet. Cette technique a donc l'avantage d'avoir une seule étape de synthèse et peut former jusqu'à 60 g/h de nanopoudre avec le montage réactionnel actuel. Elle bénéficie également de pouvoir être facilement mise à l'échelle en grossissant les réacteurs et en augmentant la puissance et le diamètre de la torche.

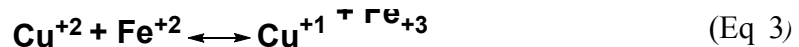
2.2 Système Cu-Fe-O

Comme la grande partie de ce projet a été l'étude du spinelle $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, une revue du système Cu-Fe-O est essentielle afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus. Pour débiter, une étude thermodynamique complète du système Cu-Fe-O a déjà été effectuée par Shishin et al.[40]. Cette section sera donc basée sur ces travaux pour résumer ce qui est important de savoir pour la synthèse de la ferrite de cuivre.

Pour débiter, la ferrite de cuivre de phase spinelle peut être décrite par la formule suivante :



Comme mentionné dans la section de la cristallographie, s est le degré d'inversion du spinelle qui varie de 0 à 1. Le CuFe_2O_4 a tendance à former le spinelle inverse à basse température. Cependant en augmentant la température, les cations auront l'énergie nécessaire pour diffuser d'un site à l'autre grâce à l'énergie reliée à l'entropie. En reliant le paramètre de maille à la composition de la solution solide $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CuFe}_2\text{O}_4$, un maximum est observé à la composition $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. Ce maximum est expliqué par l'équilibre du couple d'oxydoréduction suivant :



La majorité des auteurs cités dans l'article de Shishin *et al.* rapportent ne pas retrouver de Cu^{+1} dans leur spinelle. Cependant Shishin *et al.* mettent en évidence dans leur article la contradiction entre les résultats présentés par ces auteurs et leurs interprétations. Dans plusieurs cas, du Cu^{+1} est retrouvé dans les sites tétraédriques du spinelle. Ceci est observé pour plusieurs échantillons CuFe_2O_4 provenant de différentes conditions de synthèse avec différentes techniques de caractérisation comme la diffraction des neutrons, la XPS, la mesure des propriétés électriques, la mesure de la magnétisation et

une étude magnéto-Mossbauer. Ainsi, une attention particulière devra être apportée lors de l'analyse de la structure cristallographique des spinelles formés.

Dans les conditions de synthèse du plasma, plusieurs phases du système Cu-Fe-O peuvent se former. Avec le pseudo-diagramme de phase à la Figure 3, il est donc possible de prédire les phases qui seront produites dans le réacteur plasma. Le Cu_2O , le CuFeO_2 et le CuO sont notamment des oxydes pouvant se former dans ce système. Cette information facilitera l'identification des phases qui se formeront dans les nanoparticules synthétisées.

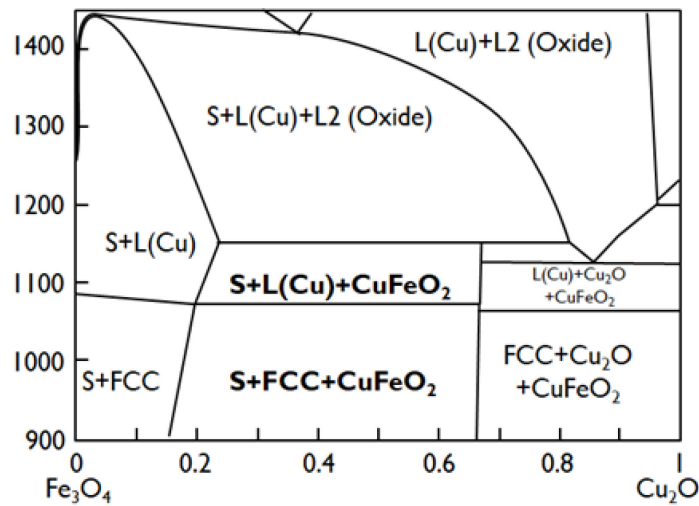


Figure 3: Diagramme de phase Fe_3O_4 - Cu_2O à l'air.

Une autre phase qui peut possiblement se former est la phase tétragonale spinelle. Cette phase n'est pas comprise dans l'étude thermodynamique de Shishin et al puisqu'elle est métastable. La littérature rapporte [41,42] qu'elle peut se former et coexister avec la phase cubique CuFe_2O_4 à 440 °C.

La phase tétragonale est observée seulement dans certains spinelles dont les sites octaédriques sont occupés par des métaux de transition de configuration d^9 ou d^4 . Ceci est dû à l'effet Jahn-Teller qui stipule que toutes molécules non-linéaires possédant un niveau électronique fondamentalement dégénéré subiront une distorsion géométrique

qui lèvera cette dégénérescence, ce qui diminuera l'énergie totale de la molécule (Figure 4).

Dans le cas du CuFe_2O_4 , le Cu^{+2} est retrouvé sur les sites octaédriques. Le Cu^{+2} placé dans un champ de ligands octaédriques voit ses 5 orbitales d se diviser en deux groupes d'orbitales, soit le T_{2g} qui comprend la d_{xy} , d_{xz} et la d_{yz} et le E_g qui contient la $d_{x^2-y^2}$ et la d_{z^2} . Le Cu^{+2} possède une configuration d^9 ce qui laisse le niveau E_g avec un nombre d'électrons impairs. L'électron apparié peut donc se placer sans préférence dans l'une des deux orbitales dégénérées du niveau E_g formant un niveau fondamental dégénéré qui cause l'effet Jahn-Teller. Afin de diminuer l'énergie totale de la molécule, elle subit une distorsion le long de l'axe des z , (Figure 4 b) ce qui lève la dégénérescence du niveau E_g . La Figure 4 a) illustre le changement d'orbitale causée par la distorsion de la molécule le long de l'axe des z .

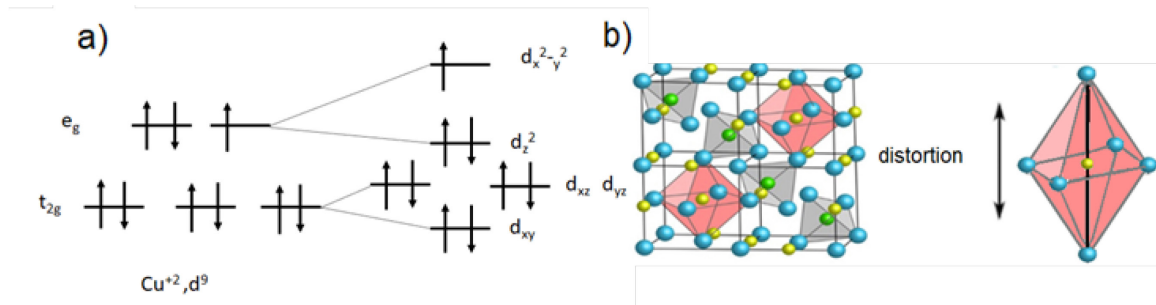


Figure 4: : Schéma de la dégénérescence des orbitales du Cu^{+2} due à l'effet Jahn Teller.

2.3 Caractérisation de nanoparticules

Dans cette section, les différentes techniques de caractérisation nécessaires à la réussite de ce projet seront abordées. La caractérisation des nanoparticules formées est plus qu'essentielle pour pouvoir comprendre et améliorer les techniques de synthèse afin d'obtenir les poudres désirées. Il est donc primordial d'apporter une importance particulière à la caractérisation des matériaux afin d'éviter une interprétation erronée qui pourrait mener à de mauvaises conclusions. Par exemple, dans le cas de la synthèse de nanoparticules de ferrite de cuivre, il est possible de former deux spinelles, le spinelle

cubique et le spinelle tétragonal. En diffraction des rayons X, la phase spinelle tétragonale est caractérisée par un bris de symétrie de la structure qui cause le dédoublement de nombreux pics par rapport au spinelle cubique. Particulièrement, le pic 100 a environ 35° selon les cartes JCPDF 04-005-7637 et 04-001-9115 de la base de données ICDD. Avec une caractérisation négligée, il est facile de se tromper en identifiant les phases présentes comme certains auteurs ont pu le faire à la Figure 5. Ils rapportent la formation de la phase spinelle tétragonale, mais en portant une attention particulière sur le diffractogramme (Figure 5), le dédoublement de pics près de 35° est difficilement observable. De plus, les pics à 33° , 34° , 37° , 49° et 53° ne sont pas identifiés et pourraient être associés à une seconde phase d'oxyde de cuivre ou de fer. Afin de bien corrélérer les résultats catalytiques avec la nanostructure du catalyseur, il est primordial d'identifier correctement toutes les phases présentes, et ce même si elles le sont en faibles quantités puisqu'elles pourraient quand même participer à la catalyse. Il est donc important de bien maîtriser les concepts derrière chaque technique de caractérisation afin de ne pas faire de fausses interprétations.

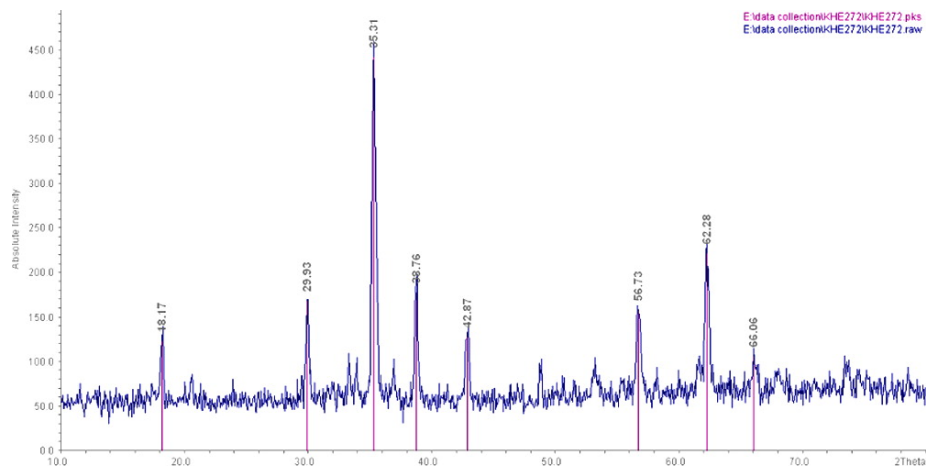


Figure 5: Diffractogramme présenté dans la littérature [43] rapportant la formation du spinelle tétragonal CuFe_2O_4 .

2.3.1 Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la taille et la morphologie des particules ayant une dimension

de l'ordre du nanomètre. Le principe de cet appareil repose sur l'interaction qu'un faisceau d'électrons de haute énergie (60-300 keV) avec la matière en passant au travers un échantillon. Il faut donc avoir un échantillon transparent aux électrons, typiquement ayant une épaisseur <100 nm afin d'observer les particules.

Un faisceau d'électrons est donc produit par effet thermoïonique, par effet Schottky ou par émission de champs selon la source utilisée, puis accéléré et concentré vers l'échantillon à l'aide de lentilles magnétiques et de diaphragme. Par la suite, le faisceau traverse l'échantillon ce qui permet aux électrons d'interagir avec le potentiel des atomes de celui-ci. La fonction d'onde en sortie de l'échantillon est ensuite projetée sur un détecteur d'électrons par un système de lentilles de projection, ce qui permet ainsi d'obtenir une image. (Figure 6)

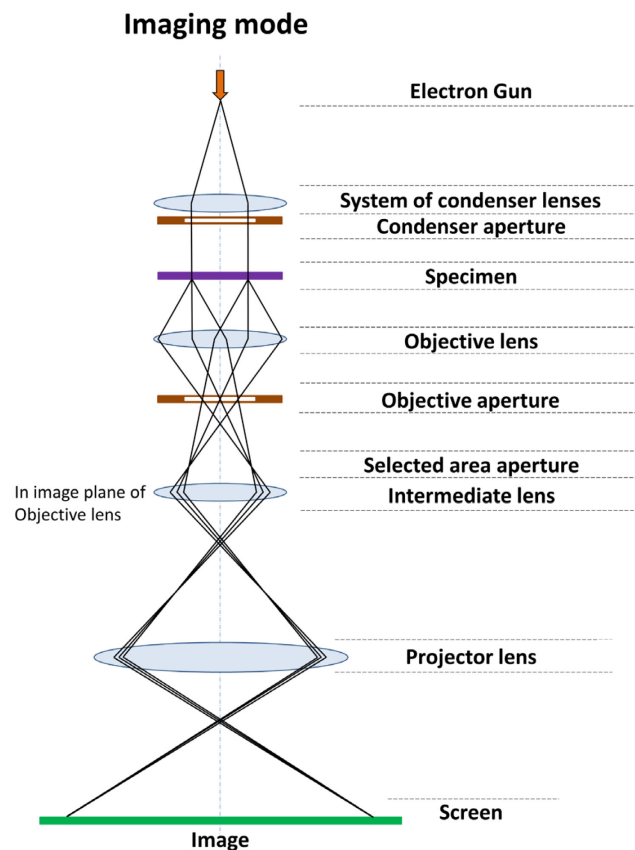


Figure 6: Schéma d'un microscope électronique et transmission. CC BY-SA 4.0 [44]

En plus d'obtenir la morphologie de l'échantillon, grâce à l'interférence du faisceau avec le réseau cristallin, il est possible de produire une image de haute résolution (Figure 7a) qui s'assimile aux positions des colonnes atomiques projetées. La transformée de Fourier de ces images (Figure 7b) permet de mettre en évidence les périodicités présentes qui peuvent être associées à des plans cristallins. Ceci permet donc d'analyser les phases en présence et de croiser l'information avec la DRX.

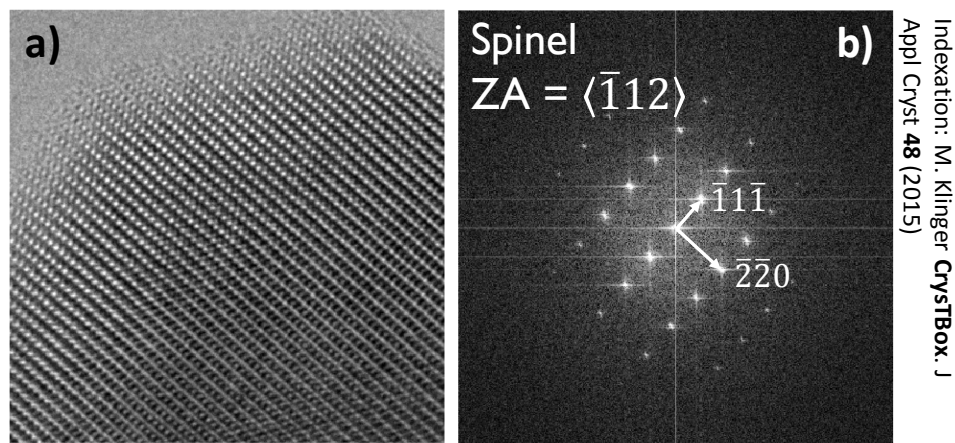


Figure 7: a) Image de microscopie électronique en transmission de haute résolution b) Transformé de fourrier de l'image a.

2.3.2 Microscopie électronique à balayage en transmission (STEM)

La microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) est une seconde technique d'imagerie pouvant être utilisée en TEM. Le principe de cette technique s'apparente au TEM conventionnel, mais diffère lors de la focalisation du faisceau. Contrairement au TEM conventionnel où le faisceau est focalisé sur la région observée, celui du STEM est focalisé sur un seul point sur l'échantillon. Il va ensuite être balayé sur l'échantillon en étant dévié par des bobines de déflection situées après le diaphragme condenseur. Ceci permet donc de recueillir de l'information transmise par le faisceau sur une plus petite région. En couplant cette technique à un spectromètre, il est possible de générer des images spectrales utilisées en spectroscopie des électrons en pertes d'énergie qui sera discutée dans la section 2.3.3. Parallèlement, certains des électrons

vont interagir avec les atomes de l'échantillon et être diffusés à grand-angle hors de l'échantillon. En plaçant un détecteur annulaire sous l'échantillon, nous pouvons détecter les électrons ayant été diffusés à grand-angle et ainsi générer une image à champs sombre à collection grande annulaire. (HAADF) Puisque la diffusion à grand-angle des électrons est fortement influencée par le Z atomique de l'échantillon, il est possible de générer des images HAADF dont le contraste est relié à la nature des atomes avec lesquels le faisceau a interagi. Ainsi, nous obtenons une image de la région observée et nous pouvons en même temps laisser les électrons faiblement diffusés continuer leur parcours vers le spectromètre pour pouvoir faire de la spectroscopie des électrons en pertes d'énergie.

2.3.3 Spectroscopie des électrons en pertes d'énergie (EELS)

La spectroscopie des électrons en pertes d'énergie est une technique d'identification et de quantification des éléments qui se couple au microscope électronique en transmission. Comme mentionné plus tôt, lorsque le faisceau d'électrons du microscope passe au travers de l'échantillon, les électrons du faisceau interagissent avec les atomes du matériau. Notamment, un électron du faisceau peut entrer en collision avec un électron du matériau et le promouvoir vers des états inoccupés. L'énergie nécessaire pour cette transition est donc perdue par l'électron du faisceau incident. Comme l'énergie nécessaire pour ioniser un électron est caractéristique pour chaque élément, il est possible d'identifier cet élément si la perte d'énergie est mesurée. Au-delà du seuil d'absorption, la signature spectrale est directement reliée à la densité d'états inoccupés et sert à sonder l'environnement chimique des atomes. Un spectre est formé grâce à un spectromètre qui mesure l'énergie perdue des électrons ayant interagi avec l'échantillon (Figure 8 a).

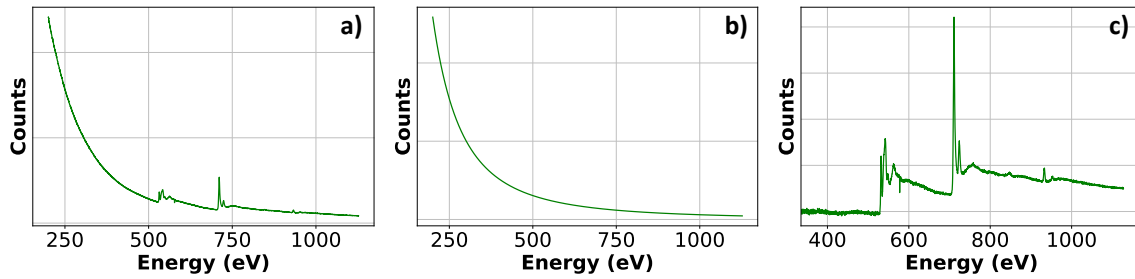


Figure 8 : a) Spectre typique obtenu avec un spectromètre mesurant l'énergie perdue des électrons. b) Bruit continu d'un spectre EELS. c) Spectre EELS avec le bruit continu soustrait montrant les seuils K de l'oxygène (532 eV), $L_{2,3}$ du Fe (708 eV), du Ni (851 eV) et du Cu (930 eV).

Ce spectre d'énergie se compose d'un bruit continu (Figure 8 b) causé par décélération rapide des électrons incidents ayant subi plusieurs collisions inélastiques aléatoires, ainsi que des seuils d'absorption relatifs à l'énergie d'ionisation d'un élément (Figure 8 c). En soustrayant le bruit de fond au seuil d'absorption, plusieurs informations peuvent être obtenues. La position et l'amplitude du seuil indiquent respectivement la nature et la quantité relative de l'élément avec lequel l'électron incident a interagi. La signature spectrale, comme mentionnée plus tôt, donne de l'information sur l'environnement chimique de l'élément avec lequel l'électron a interagi. Par exemple, à la Figure 9a, les seuils d'oxygène de différents composés chimiques sont illustrés. Il est possible de voir une signature différente entre la courbe rouge et bleu ce qui démontre un environnement chimique différent pour les deux courbes. Il est aussi possible de tirer de l'information sur l'état d'oxydation de certains éléments à l'aide du seuil d'absorption. C'est le cas pour le cuivre où les seuils L_2 et L_3 du Cu^{+2} sont représentés par deux pics distincts (Figure 9c courbe bleu) appelés "white lines" alors que pour le Cu (0) les seuils sont représentés par un escalier (Figure 9c courbe verte). Ces "white lines" sont une signature spectrale retrouvée dans la plupart des métaux de transitions ayant une bande d incomplète. Ces deux lignes sont observées lorsque les électrons provenant d'une couche inférieure, les couches L_2 et L_3 dans notre cas (Figure 9 b, c), sont promus dans des niveaux inoccupés distincts.

Dans notre cas, ces niveaux sont les orbitales *d* incomplètes. Pour le cuivre métallique, les orbitales *d* sont toutes occupées, ce qui empêche les transitions distinctes des “white lines” et forment à la place l’escalier observé avec courbe verte (Figure 9 c).

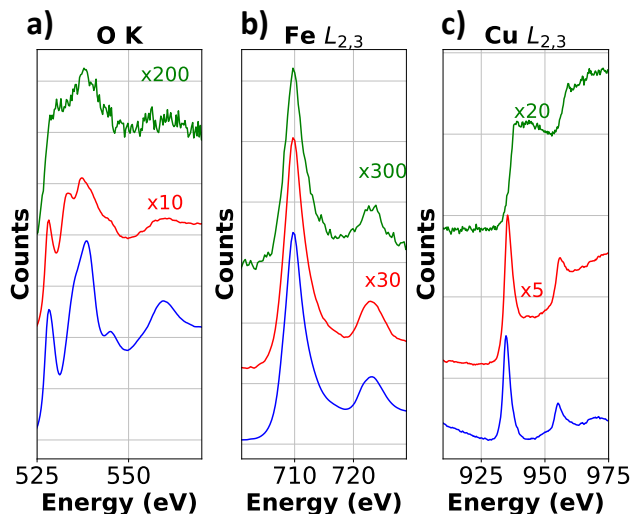


Figure 9: Seuil d'absorption de a) l'oxygène b) Fe c) Cu d'environnement chimique différent.

Les spectres EELS sont généralement acquis en formant un spectre image d’une région d’intérêt. C’est-à-dire qu’une image STEM est acquise et pour chaque pixel de l’image, un spectre EELS est recueilli (Figure 10 a). Pour chaque pixel, les seuils d’absorption sont mesurés et une composition relative élémentaire est déterminée. Avec ces compositions, des cartes élémentaires sont réalisées en correspondant le contraste d’une couleur à l’intensité du signal caractéristique. Le contraste élémentaire peut ensuite être normalisé par rapport à la somme des autres signaux élémentaires retrouvés.

Chaque pixel a donc une composition relative des éléments présents dans l’échantillon, soit en Cu $L_{2,3}$, Ni $L_{2,3}$ et Fe $L_{2,3}$ dans l’exemple à la Figure 10 b (O K omis). Ces pixels peuvent ensuite être comptabilisés dans un histogramme trivarié illustrant les compositions précédemment calculées (Figure 10 c). Ainsi, plus une composition est élevée, localement dans la région d’intérêt, plus la région de cette composition dans l’histogramme sera intense. À partir de cet histogramme, il est possible d’identifier quelles sont les compositions majoritaires retrouvées dans l’échantillon permettant ainsi de les corrélérer avec les phases déterminées par d’autres techniques d’analyse.

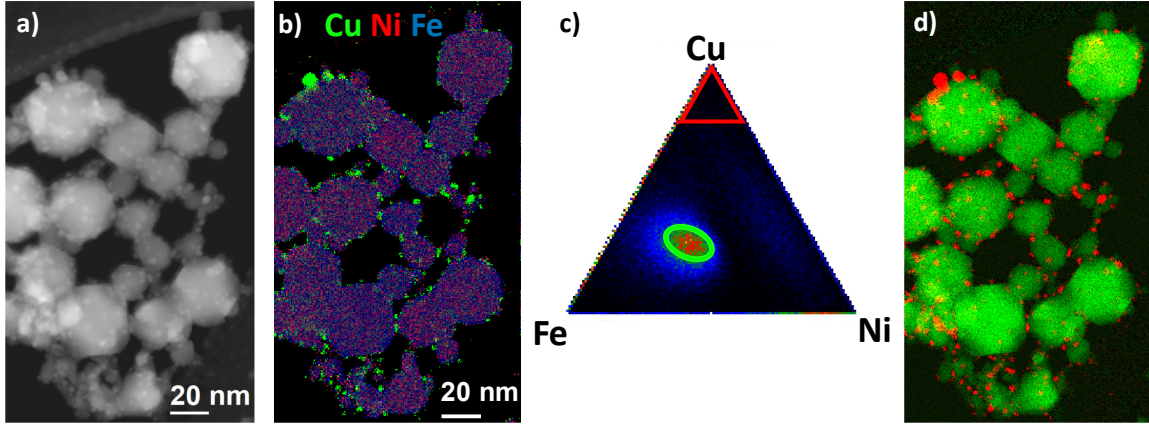


Figure 10: a) Région d'intérêt dans laquelle un spectre-image EELS a été acquise b) Cartographie élémentaire EELS c) Histogramme trivarié des compositions des pixels de b. d) Carte de coefficient de corrélation suite à une analyse multivariée du spectre-image avec les spectres de référence tirés des zones identifiées en c.

Il est possible de poursuivre l'analyse en cartographiant les phases identifiées dans l'histogramme trivarié. En isolant les pixels des zones d'intérêt de l'histogramme trivarié et en sommant les spectres correspondants à ces pixels, des spectres de référence associés à ces zones sont obtenus. Une fois le bruit de fond des spectres de références ainsi que du spectre image retiré, comme à la Figure 8c, une analyse multilinéaire peut être effectuée pour générer des cartes de corrélation (Figure 10 d). Ces coefficients représentent l'abondance de chaque référence pour chaque pixel de l'image hyperspectrale. Cette technique est puissante pour identifier la disposition des différentes phases et surtout pour des phases minoritaires dont le signal faible peut aisément se perdre dans le signal de la phase majoritaire. Un autre avantage de la technique est qu'elle permet d'isoler plusieurs signatures spectrales distinctes d'un même élément, ce qui est pratique dans le cas de valences multiples d'un même élément.

Jusqu'à présent, seule l'abondance du signal est calculée. Il est cependant possible de convertir l'abondance en concentration grâce à la relation suivante :

$$N = \frac{I_k}{\sigma_k I_T} \quad \text{Eq 4}$$

où I_k est l'intensité du seuil de l'élément k (intégrée sur une plage d'énergie (Δ)), σ_k est la section efficace de l'élément k et I_T est l'intensité totale transmise. Cette formule peut être réécrite en ajoutant un deuxième seuil d'absorption ce qui permet d'éliminer l'intensité totale transmise de l'équation.

$$\frac{N_A}{N_b} = \frac{I_{A(\beta,\Delta)} \sigma_{B(\beta,\Delta)}}{I_{B(\beta,\Delta)} \sigma_{A(\beta,\Delta)}} \quad \text{Eq 5}$$

Il est cependant difficile de déterminer avec précision les sections efficaces (σ) pour chaque élément. Pour contourner ce problème, des standards sont utilisés. En mesurant l'intensité des seuils d'absorption et en connaissant les compositions (N) des éléments, il est possible de déterminer le ratio de section efficace $\sigma_{B(\beta,\Delta)} / \sigma_{A(\beta,\Delta)}$. Avec ces ratios, la formule (Eq 5) peut ensuite être appliquée sur les échantillons inconnus.

À cause des limites de détection dues au bruit de fond, les intensités doivent être calculées sur une certaine plage d'énergie (Δ). De plus, parmi tous les électrons émis dans une plage d'angle, seule une partie est récoltée dans un angle de collection (β). Alors, ce ne sont donc pas tous les électrons transmis qui sont mesurés. Afin de garder une cohérence entre les mesures des ratios des sections efficaces des standards et celles des compositions des échantillons, la même plage d'énergie ainsi que le même angle de collection doivent être utilisés.

Pour ce projet, trois éléments sont quantifiés en modifiant l'équation Eq 5 pour ajouter un troisième composant :

$$\frac{N_A}{N_A + N_B + N_C} = \frac{I_A}{I_A + I_B * \left(\frac{\sigma_A}{\sigma_B}\right) + I_C * \left(\frac{\sigma_A}{\sigma_C}\right)} \quad \text{Eq 6}$$

2.3.4 Spectrométrie de fluorescence des rayons X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X est une technique de caractérisation pour déterminer la composition élémentaire d'un matériau. Le principe derrière cette technique repose sur la différence énergétique entre les différentes orbitales atomiques qui est unique pour chaque atome.

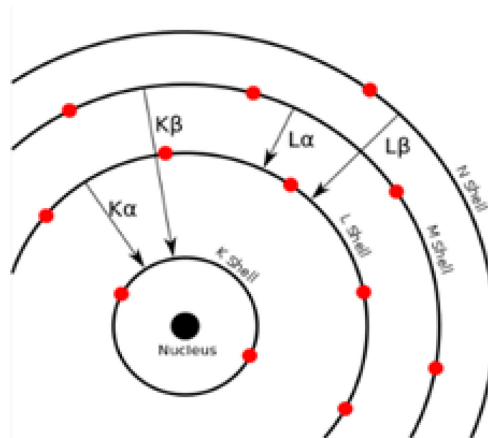


Figure 11: Schéma des orbitales d'un atome et de ces différentes émissions. CC BY-SA 3.0 [45]

Lorsqu'un faisceau de haute énergie interagit avec un atome, si celui-ci est d'énergie plus grande que le potentiel d'ionisation de l'atome, il peut entrer en collision avec un électron se trouvant sur une orbitale de basse énergie. Cet électron est alors expulsé de l'atome ce qui laisse un espace libre sur l'orbital de basse énergie déstabilisant l'atome. Pour revenir à un état stable, un électron d'une orbitale de plus haute énergie est descendue pour combler cet espace. Se trouvant maintenant avec de l'énergie en trop, l'électron libère de l'énergie de deux façons. Soit sous forme de photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués, soit en transférant l'énergie à un autre électron de l'atome ce qui crée un électron Auger (Figure 11). Dans l'analyse de fluorescence X, le photon qui est capté par un détecteur et sa longueur d'onde est mesurée. À partir de cette longueur d'onde, il est possible de calculer son énergie et ainsi déterminer de quel atome ce photon provenait. En quantifiant l'intensité de chaque énergie provenant de l'échantillon, il est possible de reporter cette énergie sur une

courbe de calibration et ainsi déterminer la concentration relative de cet élément dans l'échantillon.

Avant l'analyse, un traitement de perte au feu est effectué sur tous les échantillons afin d'éliminer toutes traces d'eau et de substances organiques. Chaque échantillon est donc mis au four à 1050 °C pour 5 h selon le protocole instauré au CCM de l'Université de Sherbrooke. Par la suite, 0,3 g d'échantillon sont mélangés avec un fondant contenant 50 % de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et 50 % de LiBO_2 afin de former une perle homogène. Cette perle est ensuite insérée dans un appareil comme le modèle Axios Advanced de la compagnie Panalytical disponible au CCM et l'analyse est effectuée.

2.3.5 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique qui permet d'identifier les phases cristallines présentes dans un échantillon. Le principe de cette technique repose sur l'empilement périodique des atomes dans un réseau cristallin. Ceci dit, cette technique ne peut être utilisée que pour identifier la partie cristalline d'un échantillon. Dans le cas d'un échantillon amorphe, les rayons X ne sont pas diffractés, mais diffusés de façon plus ou moins homogène, ce qui limite les informations pouvant être tirées du diffractogramme.

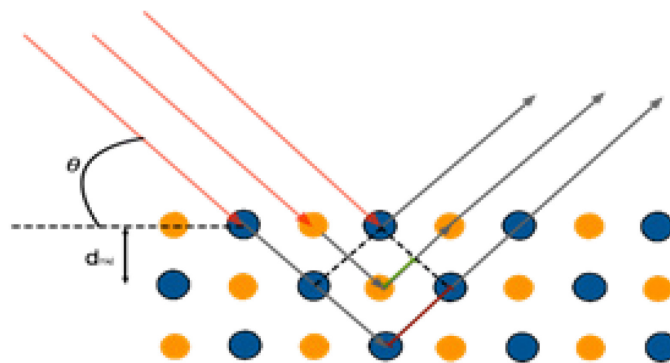


Figure 12 : Schéma démontrant le principe de la loi de Bragg.

Lorsque des rayons X sont envoyés vers un réseau cristallin, ceux-ci interagissent avec les électrons des atomes formant les plans cristallins du matériau. Ces électrons oscillent à la même longueur d'onde que le rayon incident et émettent un rayon de même fréquence.

Des interférences constructives et destructrices sont émises, mais seuls les rayons suivant la loi de Bragg (Eq 7) vont être en interférences constructives et pourront être détectés.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq 7})$$

Ce ne sont pas tous les plans cristallins d'une structure cristalline qui sont détectés en DRX. Il est possible de déterminer quels sont ces plans en calculant le facteur de structure (Eq 8) pour chacun des plans cristallins (hkl) à partir du facteur atomique (f_n) et des positions atomiques (u_n, v_n, w_n).

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)] \quad (\text{Eq 8})$$

Lorsque ce facteur est égal à 0, la diffraction pour ce plan est interdite. Pour des structures simples, certaines règles de sélection sont déduites de ce facteur. Par exemple pour la structure FCC, les indices des plans doivent être strictement tous pairs ou tous impairs. Avec ces équations, il est possible de déterminer la position théorique en 2θ des réflexions permises pour une structure cristallographique quelconque. Afin de déterminer l'intensité de ces réflexions, plusieurs facteurs sont pris en compte. Pour commencer, le facteur de structure (F_{hkl}) a un impact sur l'intensité des pics non seulement par les règles de sélection, mais aussi par le facteur de diffusion atomique relatif à chaque atome présent dans le réseau cristallin. Un autre facteur est la multiplicité du plan P qui est le nombre de plans appartenant à la même famille des indices de Miller. Le facteur de polarisation de Lorentz reliée à la géométrie de l'appareil et à la polarisation de l'échantillon a aussi un impact sur l'intensité. Pour terminer, la température et les effets d'absorptions ont eux aussi un impact sur les intensités des pics. Ces différents facteurs peuvent être résumés en une seule équation (Eq 9) qui comprend le facteur de structure (F), la multiplicité du plan étudié (P), l'angle de diffraction (θ), l'angle (α) de diffraction entre le monochromateur et le diffractomètre, la longueur d'onde du rayon incident (λ), un facteur qui considère le déplacement des atomes dû à la température (B) ainsi qu'un facteur de correction d'absorption (A).

$$I = k|F^2| \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta (1 + \cos^2 2\alpha)} PA(\theta) \exp\left(-\frac{2B\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (\text{Eq 9})$$

Avec ces équations, il est donc possible de prédire un diffractogramme d'une structure cristalline et de le comparer avec celui obtenu expérimentalement. Expérimentalement, un diffractomètre de type Bragg-Brentano, modèle X'pert Pro MRD de la compagnie PANalytical est utilisé avec le détecteur PIXcel 1 D.

2.3.6 Affinement de Rietveld

Il n'est pas rare d'obtenir un mélange de plusieurs phases dans un matériau. Ceci vient donc compliquer l'analyse du diffractogramme. Pour remédier à ce problème, l'utilisation de logiciel comme HighScore Plus avec une banque de données de cartes cristallographiques comme JCPDS facilite grandement l'analyse des diffractogrammes. En comparant le diffractogramme avec les cartes de la banque de données, il est possible d'identifier les phases présentes.

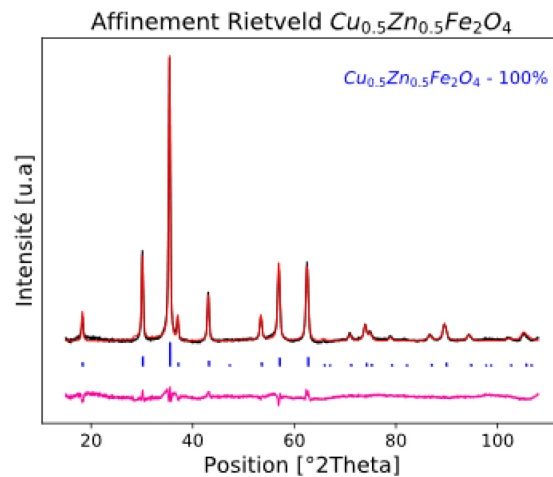


Figure 13: Affinement de Rietveld du $\text{ZnCuFe}_2\text{O}_4$. Courbe rouge : affinement Rietveld, Courbe noire : Diffractogramme de l'échantillon, Courbe rose : Différence entre les courbes noir et bleu.

Il est aussi possible de faire la quantification des phases cristallines présentes dans le matériau en utilisant l'affinement de Rietveld. L'affinement de Rietveld consiste à construire un modèle mathématique du diffractogramme expérimentalement à partir des cartes des composés cristallins identifiées dans les banques de données. La Figure 13 est un exemple d'un affinement effectué sur un spinelle $\text{ZnCuFe}_2\text{O}_4$.

En se fiant au diffractogramme expérimental, il est possible de le reproduire théoriquement en affinant plusieurs paramètres comme les paramètres de maille, les paramètres de Caglioti (U, V, W) et le décalage. Pour le spinelle, il est possible d'ajouter dans ses paramètres le déplacement des oxygènes dans la maille cristalline ainsi que la distribution des atomes dans les sites tétraédrique et octaédrique. Avec cette modélisation, il est possible de recueillir plusieurs informations sur les phases présentes en plus de faire leur quantification. De plus, la taille de cristallite de chaque phase peut être déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (H) des pics avec l'équation de Scherrer (Eq 10). Il faut cependant prendre en compte une largeur (S) due aux défauts de l'optique instrumentale et un facteur de correction (k).

$$t = \frac{k * \lambda}{\sqrt{H^2 - S^2} * \cos\theta} \quad (\text{Eq 10})$$

2.4 Catalyse

La catalyse est un phénomène par lequel une réaction chimique est accélérée par un composé externe à la réaction appelé un catalyseur. Le catalyseur augmente la faisabilité de la réaction en abaissant la barrière énergétique nécessaire pour que la réaction se produise, mais ne change pas l'équilibre thermodynamique de la réaction. La catalyse est un processus cyclique, c'est-à-dire que le catalyseur ajouté à la réaction forme des liens ou des complexes avec les réactifs facilitant ainsi une réaction spécifique et va par la suite reprendre sa forme initiale. Ainsi, une nouvelle réaction peut être effectuée. Il existe plusieurs formes de catalyse : la catalyse homogène, hétérogène, l'électrocatalyse, la photocatalyse et la biocatalyse. Elles diffèrent toutes dans la façon où elles vont

influencer la réaction, mais elles ont toutes la même fonction. Ce projet se concentrera sur la catalyse hétérogène.

2.4.1 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est caractérisée par la différence de phase entre les réactifs et le catalyseur. Dans la majorité des cas, la catalyse hétérogène consiste à utiliser un catalyseur en phase solide pour accélérer une réaction en phase liquide ou gazeuse. Plusieurs procédés industriels utilisés abondamment font appel à la catalyse hétérogène. Par exemple, le procédé Haber-Bosch, utilisé pour former de l'ammoniac à partir de l'azote et de l'hydrogène à l'aide d'un catalyseur métallique, est l'une des réactions catalytiques les plus utilisées de nos jours. En 2019, 140 millions de tonnes métriques d'ammoniac ont été produites par ce procédé selon le U.S. Geological survey. [46]

Le principe derrière ce type de catalyse peut se résumer en une séquence de réactions simples représentant plusieurs étapes du cycle catalytique. Ces étapes sont les suivantes : l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur, la diffusion de surface, la transformation chimique des espèces adsorbées et la désorption des produits.[47]

2.4.2 Spinelle

Parmi les multiples applications du spinelle, son utilisation comme catalyseur est l'une des plus importantes. Plusieurs groupes de recherche ont publié les avantages d'utiliser le spinelle pour la catalyse en phase gazeuse, notamment pour la catalyse dans plusieurs procédés de reformage les spinelles de MFe_2O_4 [$M = Ni, Co, Mn$] sont très utilisés [5,48,49]. De plus, les propriétés magnétiques de la ferrite la rendent encore plus intéressante pour des réactions de catalyse en phase liquide puisqu'elle est facilement récupérable à l'aide d'un aimant. Il n'est donc pas surprenant que de nombreux papiers exposent les avantages du spinelle pour catalyser de nombreuses réactions comme la condensation de Briginelli[12], l'oxydation d'alcène[4,50–53], l'hydrogénation sélective de lien $C=O$ et $C \equiv N$ [54], la réduction de nitroarène[27, 52–55], l'amination d'alcool ainsi que la réaction de Huisgen [56, 57].

Amination d'alcool

Les amines sont des composés chimiques essentiels retrouvés dans plusieurs procédés de l'industrie chimique, biologique[58], des pesticides, pharmaceutique, des colorants, des détergents, des polymères, des lubrifiants et autres matériaux fonctionnels [59]. Pour cette raison, plusieurs voies de synthèse ont été développées afin de former ces composants chimiques. Généralement, les amines sont formées à partir d'agent alkylant comme les halogénures ou les tosylates dans un couplage de Buchwald-Hartling. Cependant, cette réaction produit de façon stœchiométrique des sels d'halogénure comme coproduits qui sont considérés comme des sous-produits indésirables. Comme alternative, il est possible d'utiliser un alcool comme agent alkylant ce qui génère seulement de l'eau comme coproduit. Ce procédé appelé « Borrowing hydrogen (BH) » consiste à « emprunter » l'hydrogène de l'alcool en formant le carbonyle correspondant qui va se condenser avec l'amine pour former l'imine correspondant et former seulement de l'eau.

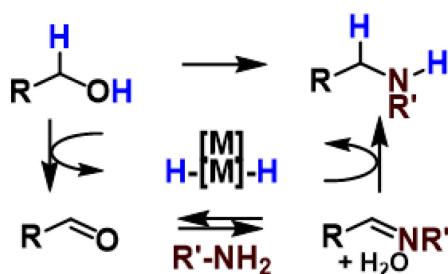


Figure 14: Schéma mécanistique de la réaction « Hydrogen borrowing ».

L'hydrogène « emprunté » est ensuite réutilisé pour réduire la liaison C=N pour former l'amine (Figure 14). Depuis les premiers travaux de Watanabe[60] et Grigg[61] qui ont rapporté la catalyse de cette réaction par le Ru et Ir, plusieurs travaux ont rapporté une panoplie de voies catalytiques homogènes. Cependant, la majorité des publications continue d'être basée sur le Ru et Ir. Dans le but de retrouver des méthodes alternatives pouvant faciliter la récupération des métaux dispendieux, plusieurs se sont tournés vers la catalyse hétérogène. Plusieurs alternatives ont donc été proposées comme la catalyse par des nanoparticules de Ru supporté par du Fe_3O_4 [62], nanoparticules de Ag[63], des

nanoparticules de Cu[64], des zéolites[65], des métaux supportés sur du graphène ainsi que les nanoparticules de Ni[66]. L'utilisation de ces composés hétérogène améliore l'impact environnemental de la réaction en réutilisant le catalyseur. Cependant, ces réactions nécessitent très souvent l'utilisation d'une base pour favoriser le retrait de l'hydrogène de l'alcool. La présence de cette base cause la formation de réactions secondaires indésirables qui réduisent les rendements catalytiques. Pour contrer ce problème, le groupe de recherche de Shi[67] rapporte l'utilisation d'un catalyseur CuNiFeO_x pour la réaction d'amination d'alcool avec un rendement allant jusqu'à 98 %. Tous les catalyseurs rapportés précédemment pour la catalyse de l'amination d'alcool sont synthétisés par des méthodes de coprécipitation ou sol-gel. Ces méthodes sont très bien connues et très utilisées puisqu'elle offre un très bon contrôle de la stœchiométrie et de la taille des particules. Cependant, les étapes de synthèse peuvent être très longues allant jusqu'à 12 h en plus d'avoir des problèmes de reproductibilité d'une synthèse à l'autre. Ces désavantages deviennent problématiques lors de la mise à l'échelle industrielle des procédés où les propriétés du catalyseur doivent être reproductibles. De plus, la phase active ainsi que les rôles du Ni et du Cu dans la catalyse doivent toujours être déterminé. Ceci nécessite donc une caractérisation détaillée de la nanostructure du catalyseur avant et après réaction pour en apprendre davantage. La catalyse de l'amination d'alcool par micro-onde à l'aide de nano ferrites mixtes formées par plasma a donc été explorée en collaboration avec le laboratoire du Pr Audrey Moores (Chimie, McGill). Ainsi, la synthèse plasma et la caractérisation des catalyseurs furent effectuées à l'Université de Sherbrooke et leurs potentiels catalytiques ont été évalués à l'université McGill.

DÉVELOPPEMENT

Les travaux préliminaires ont démontré qu'il est possible de produire par plasma une grande variété de ferrites MFe_2O_4 [$\text{M} = \text{Co}, \text{CoMn}, \text{Zn}, \text{CuZn}, \text{Cu}$ et CuNi] et ce en grande quantité (60g/h) par rapport aux techniques de synthèse conventionnelles. Dans tous les

cas, un bon contrôle de la stœchiométrie ainsi qu'une morphologie facettée sont obtenus. Seule la phase spinelle est observée dans tous les cas, à l'exception du CuFe_2O_4 où une seconde phase spinelle tétragonale est détectée par DRX. Cette observation a donc motivé à poursuivre l'exploration du système Cu-Fe-O qui sera abordé comme premier chapitre. Parallèlement, le potentiel catalytique des poudres synthétisées par plasma a été exploré dans le laboratoire du Pr Moores. Cette étude a notamment mené à la rédaction d'un article coécrit avec Alain Li, doctorant dans le laboratoire du Pr Moores, soumis dans la revue *ChemCatChem* sur la catalyse de l'animation d'alcool par chauffage micro-onde avec le $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Cet article sera présenté comme deuxième chapitre de ce mémoire.

CHAPITRE 1

3 SYSTÈME Cu-Fe-O

L'utilisation du cuivre en catalyse est très répandue. Un exemple très populaire de la catalyse par le cuivre est la cycloaddition [3 + 2] de Huisgen. Cette réaction pionnière de la chimie click, s'effectue en ajoutant un sel de Cu^{+2} accompagné d'un agent réducteur pour former in-situ du Cu^{+1} qui catalysera la réaction pour former un cycle à cinq atomes à partir d'un dipôle 1,3 et d'un alcène substitué (Figure 15).

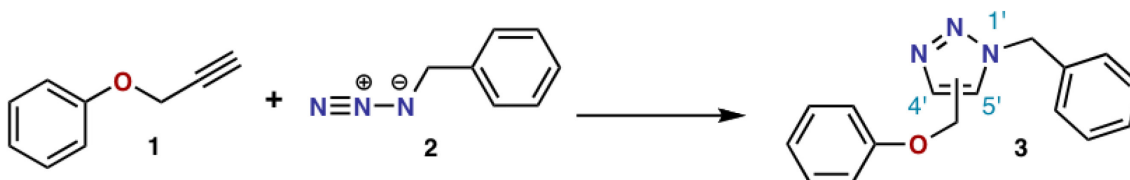


Figure 15: Exemple de réaction de cycloaddition [3+2] de Huisgen

L'utilisation d'un catalyseur homogène rend cependant sa récupération et sa réutilisation compliquées. C'est pourquoi dans l'optique de développer des procédés plus écologiques, la catalyse hétérogène offre une alternative très avantageuse. Déjà, plusieurs catalyseurs hétérogènes à base de cuivre ont été développés. Par exemple, le cuivre sur un zéolite[68]

et les nanostructures de CuO/Cu₂O[79,80] ont démontré un potentiel catalytique intéressant. Malgré une amélioration de la récupération des catalyseurs vis-à-vis les compétiteurs homogènes, le protocole de récupération reste fastidieux. Plusieurs se tournent donc vers la synthèse de particules magnétiques auxquelles le cuivre est greffé. Les nanoparticules de CuO supportés sur du Fe₃O₄[71] et la ferrite de cuivre [85] en sont des exemples prometteurs. Étant magnétiques, les particules sont facilement isolables avec l'application d'un champ magnétique externe. Cependant, la synthèse de ces nanoparticules comporte plusieurs longues étapes dont certaines pouvant aller jusqu'à 12 h. De plus, afin d'améliorer la cristallinité des nanoparticules, une étape de recuit est nécessaire dans la majorité des cas. Ce recuit risque d'engendrer le frittage des particules ce qui augmente leur taille et diminue leur surface spécifique. C'est pourquoi il est avantageux d'utiliser la synthèse plasma qui permet de synthétiser en une seule étape une grande quantité de nanoparticules. Les travaux préliminaires ont déjà démontré que la synthèse de la ferrite de cuivre est possible par plasma RF. De plus, un ancien doctorant du 2PIN, Samuel Bastien, a démontré que l'ajout d'un excès de Ni lors de la synthèse du NiFe₂O₄ par plasma RF forme une couche préférentielle de NiO sur les facettes {110} à la surface des particules[14]. La possibilité de reproduire ces observations avec le système Cu-Fe-O et faire la synthèse du CuFe₂O₄ sur lequel une couche de CuO serait déposée systématiquement serait donc un avantage au niveau catalytique. La synthèse plasma de ferrite de cuivre en présence d'un excès de cuivre a donc été explorée dans le cadre de ce projet.

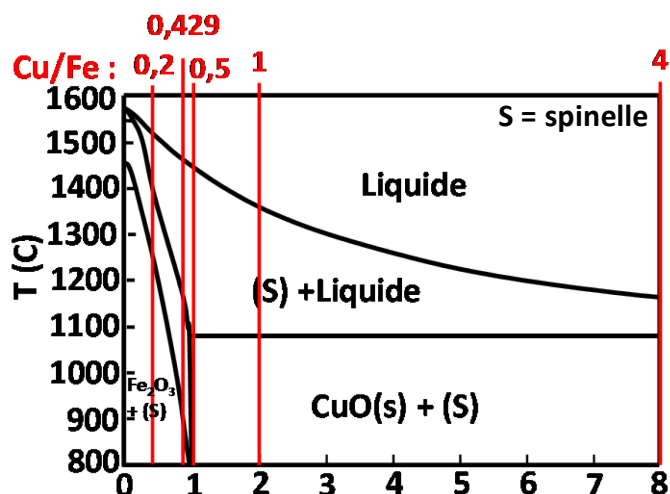


Figure 16 : Pseudo diagramme de phase du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-2CuO}$ montrant en rouge les différentes compositions injectées dans le plasma.

Les nanoparticules produites par plasma atteignent généralement l'équilibre thermodynamique. En traçant le pseudo-diagramme de phase $2\text{CuO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Figure 16), il est possible de déterminer si la synthèse simultanée du CuFe_2O_4 et du CuO par plasma est possible. Une coexistence des phases spinelles et CuO est observée sur presque toute la plage de composition à la température de trempe du plasma (environ $1000\text{ }^\circ\text{C}$ - $1300\text{ }^\circ\text{C}$). Cinq ratios Cu/Fe [0,2, 0,429, 0,5, 1 et 4] représentés par les lignes rouges (Figure 16) ont donc été choisis afin d'étudier la formation et la distribution de ces phases dans les nanoparticules produites.

3.1 Synthèse

Les synthèses plasma des nanoparticules ont été effectuées sur le système précédemment décrit dans la section 2.1.2. Les solutions précurseurs ont été préparées en ajustant les ratios molaires Cu/Fe selon les ratios déterminés sur le pseudo-diagramme de phase. Les poudres provenant du réacteur principal furent récoltées séparément des poudres provenant du réacteur auxiliaire et des filtres. Afin de faciliter la lecture, les échantillons seront appelés ainsi $\text{Cu}_{\text{ratio}}^{\text{Provenance}}$. Donc, par exemple un échantillon ayant un ratio Cu/Fe de 0,5 provenant du réacteur auxiliaire serait nommé $\text{Cu}_{0,5}^{\text{Aux}}$.

3.2 Caractérisation

Premièrement, la composition globale des échantillons est vérifiée par fluorescence des rayons X (XRF) (Figure 17). Contrairement à la synthèse du NiFe_2O_4 [13], les ratios molaires de la solution de précurseurs ne sont pas reproduits dans les nanoparticules formées. Une baisse du ratio Cu/Fe par rapport à celui injecté est observée dans la poudre provenant du réacteur auxiliaire (points rouges) alors qu'une augmentation complémentaire est observée dans le réacteur principal (points verts). Cette augmentation du ratio dans le réacteur principal peut être expliquée par la pression de vapeur du cuivre (2540 K à 20 kPa) plus basse que celle du fer (2720 K à 20 kPa). Avec une pression de vapeur plus basse, le cuivre reste plus longtemps en phase gazeuse. Ainsi, il est moins condensé en phase solide ce qui diminue sa contribution à la croissance des nanoparticules dans la boucle de recirculation. Le cuivre excédentaire reste donc dans le réacteur principal, ce qui cause la différence de composition entre les deux échantillons.

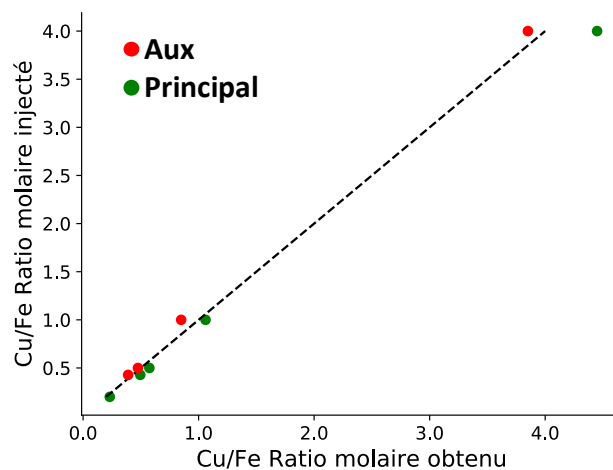


Figure 17 : Résultats d'analyse élémentaire par fluorescence des rayons X de la poudre provenant du réacteur auxiliaire en rouge et du réacteur principal en vert.

Avant de poursuivre la caractérisation, il est à noter qu'une différence est observée dans la morphologie des particules provenant du réacteur principal et celles provenant du réacteur auxiliaire (Figure 18). Pour le réacteur principal, deux morphologies peuvent être observées : une morphologie facettée (pointillé vert) ainsi qu'un agrégat de petites particules (flèche rouge) (Figure 18a). Pour les échantillons provenant du réacteur

auxiliaire, seules les particules facettées sont observées (Figure 18 b). Pour ce chapitre, seules les particules provenant du réacteur auxiliaire seront étudiées. Cependant, une étude exhaustive des particules provenant du réacteur principal sera faite dans l'article présenté au prochain chapitre.

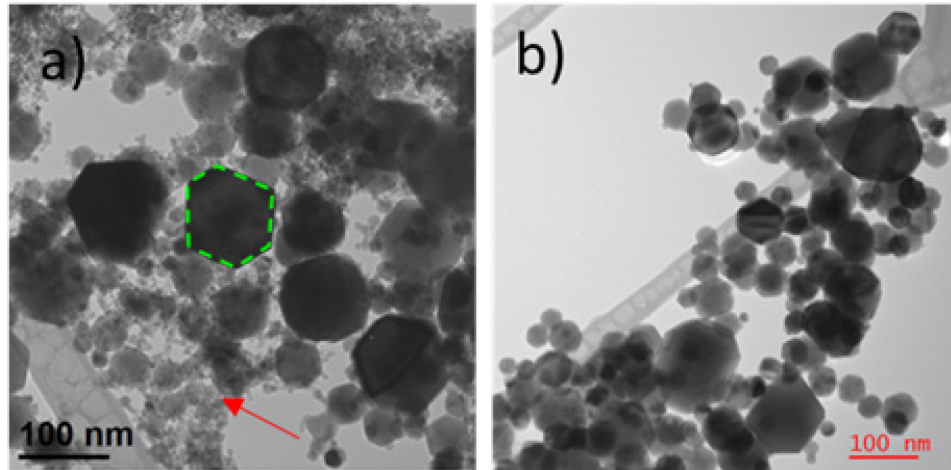


Figure 18 : Micrographie TEM de l'échantillon a) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Principal}}$ b) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$.

Les différentes phases cristallines formées ont été déterminées par diffraction des rayons X. L'affinement de Rietveld des diffractogrammes identifie au total trois phases : la phase spinelle cubique CuFe_2O_4 , la phase spinelle tétragonal CuFe_2O_4 ainsi que le CuO (Figure 19). Tous les paramètres cristallographiques des affinements ont été mis en annexe. (Tableau A 1). Dans l'échantillon $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$, seul le spinelle cubique est observé ce qui est en accord avec le diagramme de phase prédisant la synthèse unique du spinelle. Cependant, pour les échantillons $\text{Cu}_{0.429}^{\text{Aux}}$ et $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$ l'apparition de la phase spinelle tétragonale (33 % et 34 %) accompagnée de quelques pour cent de CuO est observée. Lorsqu'un excès considérable de cuivre est ajouté, soit pour Cu_1^{Aux} et Cu_4^{Aux} , encore une fois les deux spinelles sont retrouvés, mais avec une quantité de CuO plus importante (23 % et 73 %). Il n'est pas surprenant d'observer l'apparition du CuO pour les échantillons Cu_1^{Aux} et Cu_4^{Aux} puisque sa formation est prédite par la thermodynamique (Figure 16). Cependant, la formation du spinelle tétragonal n'était pas attendue considérant que cette phase est normalement stable à plus basse température[40]. Sa présence sera expliquée plus tard. Due aux facteurs atomiques très similaires entre le Fe et le Cu, aucune amélioration de

l'affinement n'est observée lorsque l'occupation des sites octaédrique de la phase cubique est changée. L'occupation des sites a donc été fixée à $(\text{Fe})^{\text{T}}[\text{Cu}_{0.25}, \text{Fe}_{0.75}]^{\text{O}}\text{O}_4$.

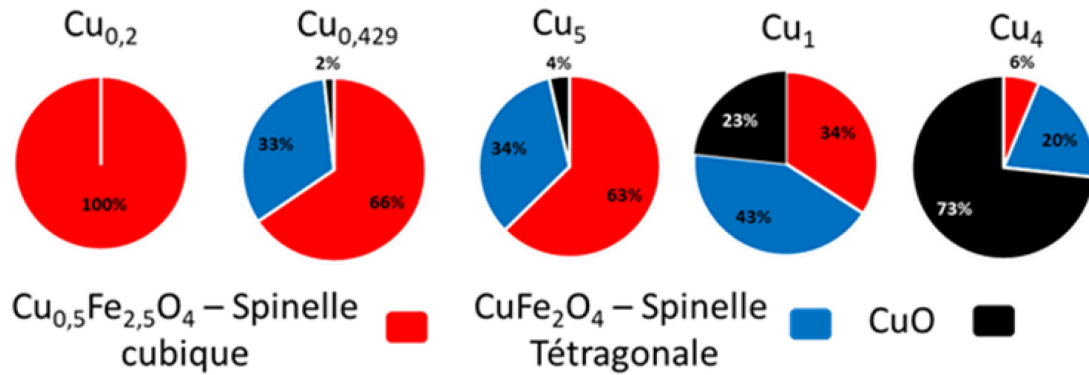


Figure 19: Résultats de l'affinement de Rietveld des poudres provenant du réacteur auxiliaire

Pour compléter la caractérisation, une analyse exhaustive de chaque échantillon fut effectuée par microscopie électronique en transmission. Pour commencer, une analyse de la distribution de taille de chaque échantillon fut effectuée. Ainsi, pour chaque échantillon, 300 particules ont été mesurées et distribuées dans un histogramme. À la Figure 20, nous pouvons voir une distribution de type Poisson de taille de particules avec un maximum à environ 30 nm pour l'échantillon $\text{Cu}_{0.429}$. Cette distribution est retrouvée dans chaque échantillon (Figure A4). La mesure de l'échantillon Cu_1 n'a pas pu être effectuée, mais considérant l'absence de différence entre les distributions, nous pouvons conclure que la distribution est la même pour tous les échantillons. Aucune particule de taille inférieure à 20 nm n'a été retrouvée dans les échantillons. Comme mentionné plus tôt, la synthèse par plasma RF consiste à faire croître les nanoparticules dans une boucle de recirculation à l'intérieur du réacteur principal. Seulement lorsque les particules ont atteint un diamètre hydrodynamique suffisant grand qu'elle peut être transférer vers le réacteur auxiliaire. Ceci explique donc l'absence des particules inférieures à 20 nm.

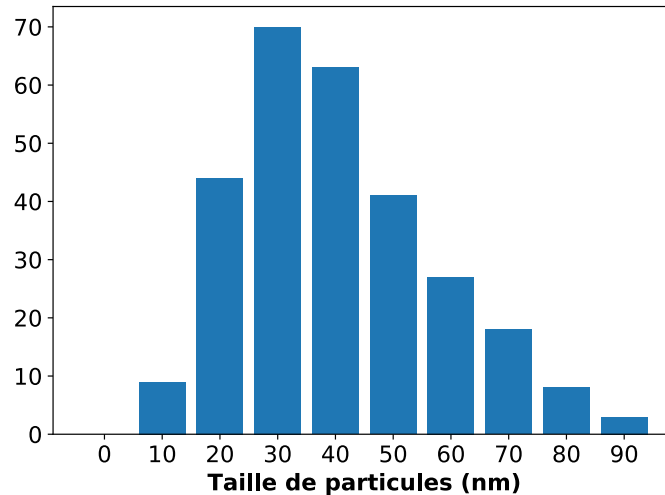


Figure 20: Distribution de taille de l'échantillon $\text{Cu}_{0.429}$

Il est possible de poursuivre l'analyse de la morphologie des nanoparticules en faisant l'acquisition d'images de microscopie électronique à balayage en transmission-fond sombre à collection grand-angle annulaire (STEM-HAADF). Ainsi, une région représentative de chaque échantillon ont été acquises (Figure 21). Pour l'échantillon $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$ (Figure 21 a), une seule morphologie de nanoparticules facettées est observée (pointillé rouge). Cette morphologie facettée a précédemment été identifiée comme étant un octaèdre tronqué[14]. Cette morphologie est celle prédite par le modèle de minimisation d'énergie de surface de Wulff pour une structure cristalline FCC. Ceci est donc en accord avec les résultats de la DRX qui démontrent la présence unique de la phase spinelle cubique de structure FCC. Une différence de contraste en forme de lignes est aussi observée dans une des particules (cercle vert). Cette caractéristique peut être expliquée par la présence de défauts telles que des mâcles dans la structure à l'intérieur même de la particule. Cette différence de contraste pourrait donc être associée à une transition du spinelle cubique vers le spinelle tétragonal comme observé dans l'hausmannite[73] et concorderait avec ce qui a été identifié dans l'affinements de Rietveld.

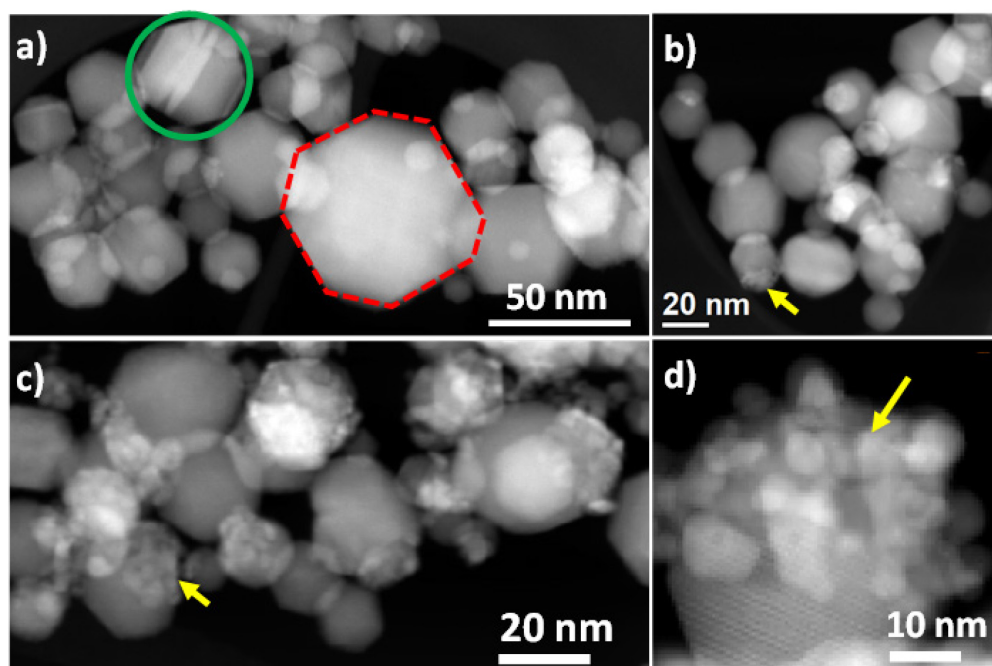


Figure 21: Image STEM-HAADF des échantillons a) $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$ b) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$ c) Cu_1^{Aux} d) Cu_4^{Aux} .

Pour les échantillons $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$, Cu_1^{Aux} et Cu_4^{Aux} , deux morphologies sont observées (Figure 21 b-d). Les premières sont les mêmes grandes particules facettées et les secondes sont de petites particules plus claires agglomérées entre elles (3-5nm) (flèche jaune). En comparant l'échantillon $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$ (Figure 21 b) au Cu_1^{Aux} (Figure 21 c), il est possible de voir que la quantité de ces petites particules augmente avec l'augmentation du ratio Cu/Fe.

Afin d'identifier ces deux morphologies, une analyse en spectroscopie des électrons en perte d'énergie (EELS) fut effectuée sur les images STEM-HAADF. Cette technique permet de faire une cartographie élémentaire des régions sondées par STEM-HAADF et de confirmer la présence ainsi que l'arrangement des différentes phases observées en DRX. En intégrant les seuils EELS $L_{2,3}$ du Cu (vert), du Fe (bleu) et K de l'oxygène (rouge), nous pouvons produire une carte élémentaire pour chaque échantillon (Figure 22 a-d). Une distribution uniforme des éléments est observée dans les particules facettées pour tous les échantillons. Une deuxième zone riche en cuivre est aussi identifiée et celle-ci correspond aux zones où se trouvent les agglomérats observés dans les STEM-HAADF (Figure 21). Cette observation est en accord avec le contraste plus intense pour ces zones qui est caractéristique du Z moyen plus élevé pour une particule riche en cuivre versus un

oxyde. De plus, une troisième zone riche en cuivre et en oxygène (rouge) est observée pour l'échantillon Cu_4^{Aux} (Figure 22 d).

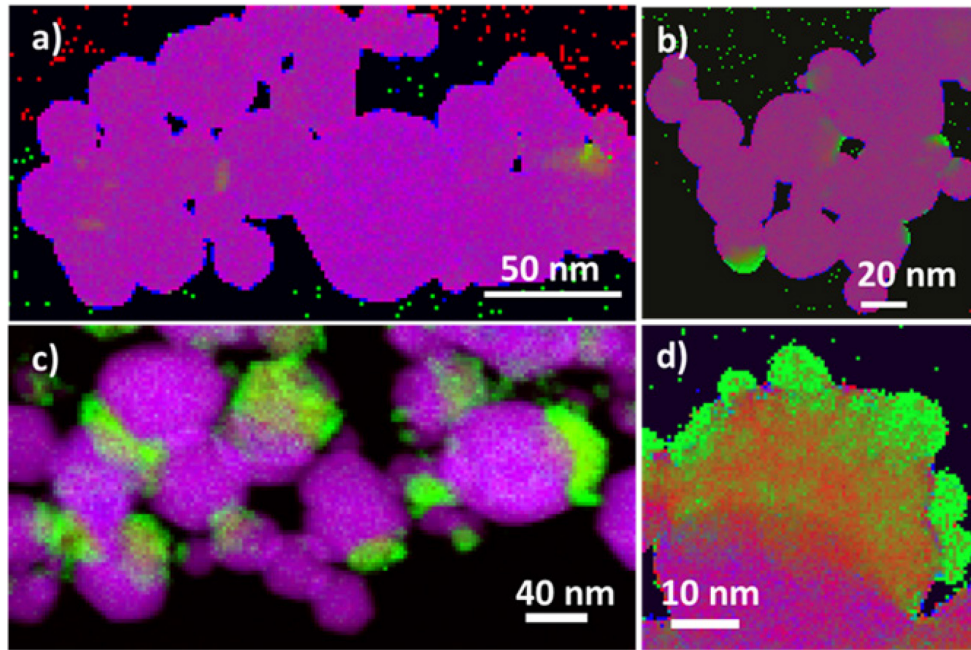


Figure 22 Cartographie élémentaire EELS des signaux du Cu (vert), Fe (bleu) et O (rouge) des échantillons a) $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$ b) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$ c) Cu_1^{Aux} d) Cu_4^{Aux} .

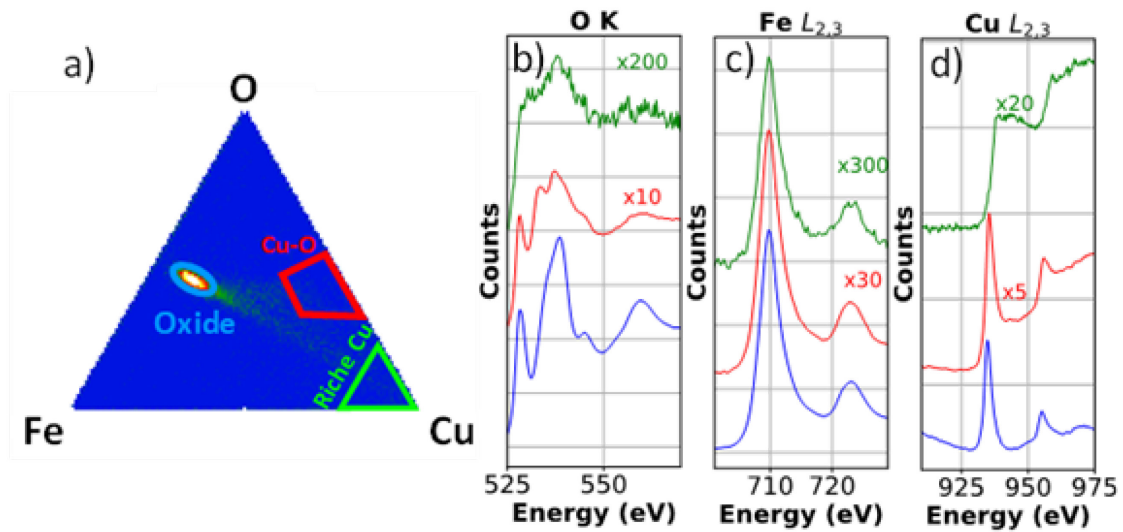


Figure 23 : a) Histogramme trivarié des intensités relatives en Cu, Fe et O pour Cu_1^{Aux} . Seuil EELS de b) O K c) Fe $L_{2,3}$ d) Cu $L_{2,3}$ des spectres de référence de l'oxyde (bleu), de la zone riche en cuivre (vert) et la zone CuO (rouge).

L'analyse peut se poursuivre en générant un histogramme trivarié avec les compositions relatives en Cu, Fe et O de chaque pixel de la carte élémentaire du Cu_1^{Aux} (Figure 23 a).

Une zone majoritaire est observée près de la composition Cu/Fe/O relative à la composition du spinelle (ellipse bleue). De ce point, deux trainées sont observées. L'une se dirigeant vers l'arrête de composition Cu-O (trapèze rouge) et l'autre vers l'extrémité du cuivre (triangle vert). En sommant les spectres EELS des pixels se trouvant dans les zones isolées sur l'histogramme, des spectres de référence reliés à ces zones sont obtenus (Figure 23 b-d). La différence majeure observée est la signature spectrale du Cu entre le spectre de référence de l'oxyde (ligne bleue) et celui de la zone riche en cuivre (courbe verte). Pour l'oxyde, il y a deux pics distincts à 931 eV et 950 eV qui correspondent aux transitions L_2 et L_3 appelées « white lines » du cuivre associé à son état d'oxydation 2+. Pour le spectre de la zone de cuivre, la signature correspond à un profil en escalier situé à 933 eV. Ce profil est une signature spectrale typique pour un élément qui a ses orbitales d pleines qui, pour le cuivre, correspond à son état métallique. La signature du cuivre métallique combinée aux intensités quasi nulles du Fe et de l'oxygène permet de conclure que les pixels associés aux zones riches en cuivre sont principalement du cuivre métallique.

Pour le spectre de la zone Cu-O (courbe rouge), une baisse considérable de l'intensité du Fe par rapport à l'oxygène et le Cu est observée. Cet écart d'intensité est également accentué lorsque la zone d'intégration sur l'histogramme se rétrécit et se rapproche de la conodale Cu-O ($Fe = 1$). De plus, en comparant le seuil de l'oxygène (Figure 23 b) de cette zone (rouge) avec celui de l'oxyde (bleu), une différence considérable est observée entre les deux signatures spectrales. Ceci démontre que l'environnement chimique de l'oxygène est différent pour les deux zones. Donc, nous pouvons affirmer que le spectre de la zone Cu-O est associé à une phase différente de la phase oxyde (bleu).

Comme l'histogramme démontre une composition proche d'un oxyde de cuivre, le seuil de l'oxygène de la zone Cu-O a été comparé avec les seuils de références pures de CuO et Cu₂O. (Figure 24). Il est possible de voir que les seuils du CuO (orange) et de la zone Cu-O (rouge) sont presque identiques. La zone Cu-O peut donc être associée à une phase CuO

qui est encore une fois en accord avec la DRX. Grâce à cette comparaison, la présence de Cu_2O peut d'emblée être exclue.

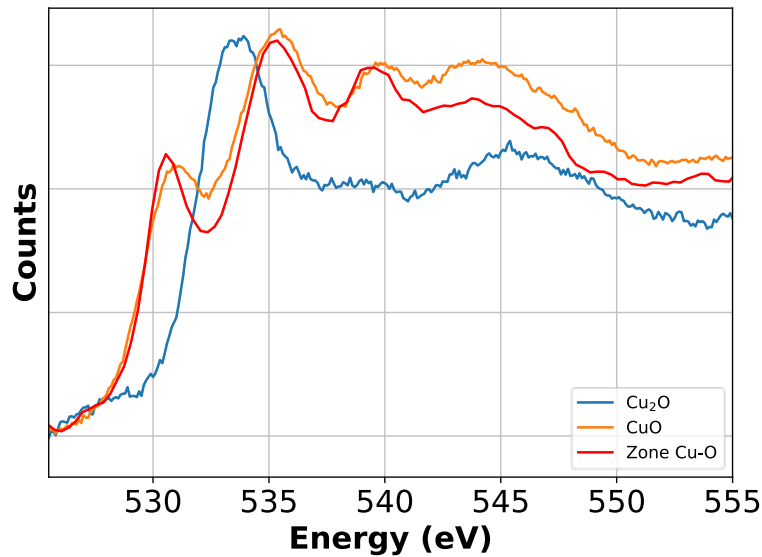


Figure 24: Seuil O K EELS d'une référence Cu_2O [74] (bleu), de CuO [74] (orange) et de la zone Cu-O (rouge).

Un histogramme trivarié a été généré pour chacune des cartes élémentaires (ANNEXE A, Figure A 1-3) et les conclusions pouvant être tirées sont similaires. Pour l'échantillon $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$, seule la zone de ferrite est observée sur l'histogramme trivarié, ce qui corrèle bien avec la DRX qui identifie une seule phase spinelle. Pour l'échantillon $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$, seules les zones de ferrite et de cuivre métallique sont observées. Pour l'échantillon Cu_4^{Aux} , (Figure 23 d) seules des images de zones près des nanoparticules ont été acquises. Il est donc difficile de pouvoir conclure sur l'échantillon en général. Cependant, les images acquises montrent très clairement la présence des trois zones distinctes.

Le bruit de fond continu précédent le seuil de l'oxygène a ensuite été retiré pour chacun des spectres de l'image hyperspectrale et pour chacun des spectres précédemment isolés avec l'histogramme trivarié. Une analyse multilinéaire a ensuite permis de générer des cartes de coefficients de corrélation permettant de déterminer la distribution spatiale de

chacun des spectres isolés (Oxide en bleu, CuO en rouge et Cu métallique en vert) (Figure 25)

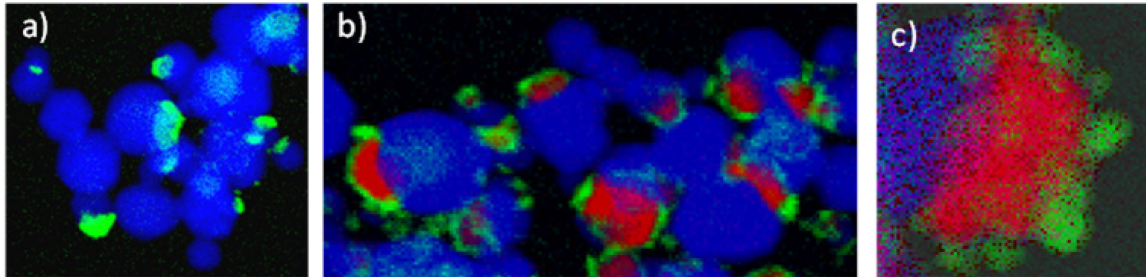


Figure 25 : Carte des coefficients des corrélations du spectre de référence de l'oxyde (bleu), du Cu-O (rouge) et du Cu (Vert) de l'analyse multivarié du a) $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$ b) Cu_1^{Aux} c) Cu_4^{Aux} .

Avec ces cartes de coefficients, la majorité des larges particules peuvent être associées à la phase oxide (bleu). La zone Cu-O (rouge) se forme à la surface de la zone oxide (bleu) et le cuivre métallique se forme en petite couche uniquement sur la zone Cu-O. Il est donc possible de conclure avec les cartes de coefficient que les zones de CuO (rouge) et de cuivre métallique (vert) augmentent en fonction de la quantité de cuivre injectée dans le plasma. Le CuO est retrouvée seulement dans les échantillons Cu_1^{Aux} et Cu_4^{Aux} ce qui est en accord avec la DRX (Figure 19). Les zones de cuivre métallique ne sont pas observées en DRX due à leur taille (3-5 nm) qui est trop petite pour diffracter les rayons X. Il est à noter que le CuO est systématiquement retrouvé entre le spinelle et le cuivre métallique et sera expliqué plus tard.

Tableau 2 : Quantification EELS des zones oxydes

Échantillons	Composition élémentaire EELS (% at)				FactSage spinelle
	Cu	Fe	O	Cu/Fe	Cu/Fe
$\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$	0,092	0,328	0,580	0,28	0,109
$\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$	0,109	0,294	0,597	0,37	0,177
Cu_1^{Aux}	0,127	0,298	0,576	0,43	0,242
Cu_4^{Aux}	0,170	0,296	0,571	0,57	0,427

Pour terminer la caractérisation, la quantification élémentaire du Cu/Fe/O des phase associé au spinelle pour chaque échantillons a été réalisée à partir des sections efficaces EELS calculées avec des standards de CuO et Fe_3O_4 [75] (Tableau 2). À partir de cette

quantification, il est possible de constater que le ratio Cu/Fe retrouvé dans le spinelle par EELS est systématiquement plus élevé que ce que la thermodynamique prédit. Ceci porte à croire que des éléments cinétiques entreraient en jeu lors de la formation des nanoparticules. Pour expliquer la quantité de cuivre présente dans le spinelle supérieur à ce qui est prédit par la thermodynamique, l'hypothèse suivante est émise (également schématisée à la Figure 26) : les nanoparticules $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à haute teneur en cuivre se forment en premier à haute température à la sortie du plasma. Lors de la descente en température, la solubilité du cuivre dans la phase spinelle diminue. Ceci force donc le cuivre à sortir de la particule et à ségréger à la surface. Étant toujours à haute température ($>1500^\circ\text{C}$), le cuivre à la surface se trouve sous forme liquide. Puis le cuivre se solidifie au cours du refroidissement ce qui est observé avec l'analyse EELS (Figure 25). Pour un ratio Cu/Fe plus grand que 0.5, l'excès de la teneur en Cu par rapport à la limite de solubilité du Cu dans la ferrite ségrége à sa surface. Plus grand l'excès, plus importante sera la ségrégation. Ceci explique pourquoi les analyses EELS et DRX détectent une plus grande quantité de Cu (0) et de CuO à la surface du catalyseur lorsque le ratio Cu/Fe est élevé. Maintenant, la formation de CuO avec le Cu (0) à la surface est expliquée par la différence de températures de fusion de ces deux phases : $\text{CuO} = 1326^\circ\text{C}$ et $\text{Cu (0)} = 1084^\circ\text{C}$. Le cuivre liquide se solidifie donc en premier sous forme de CuO laissant des nanogouttelettes de Cu à la surface qui se solidifieront en cuivre métallique. Ces nanogouttelettes (2-3 nm) peuvent être observées sur le STEM-HAADF de l'échantillon Cu_4^{AUX} (Figure 21 d). La formation de cuivre métallique est cependant inattendue considérant l'environnement oxydant et la température élevée du plasma. Plusieurs hypothèses qui n'ont pas pu être vérifiées par manque de temps pourraient expliquer cette observation. Est-ce qu'un équilibre entre le spinelle et le cuivre à sa surface permettrait la formation de son état métallique ? La taille des nanoparticules de cuivre (0) observées ne dépasse pas 5 nm et certaines propriétés des matériaux sont différentes lorsque ceux-ci sont de taille du nanomètre. Est-ce que le potentiel d'oxydation du cuivre pourrait être différent pour ces nanoparticules ? Ces questions pourraient être un point de départ pour la poursuite de ce projet.

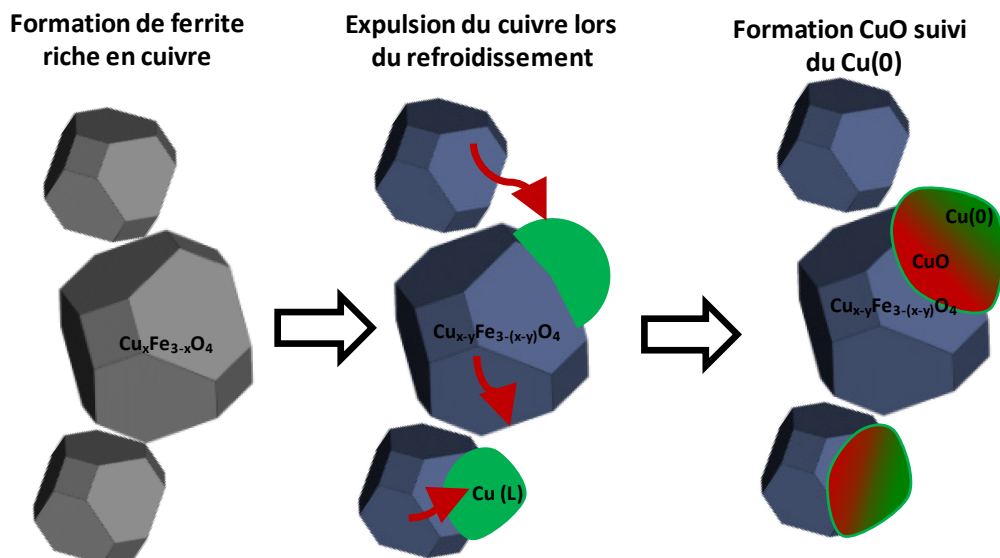


Figure 26 : Schéma de formation des particules dans le réacteur plasma.

Pour terminer, ces nanoparticules ont été testées comme catalyseur pour la réaction de cycloaddition [3 +2] de Huisgen. Malheureusement, les résultats n'ont pas été concluants à cause de problèmes liés à l'adsorption irréversibles des produits à la surface des catalyseurs. Comme le triazole formé a une très grande affinité avec le cuivre, celui-ci se lie à la surface du catalyseur et ne se décolle pas. Plusieurs méthodes d'extraction avec différents solvants ont toutes échoué et les travaux ont dû être interrompus.

3.3 Conclusion

Le cuivre est un élément souvent retrouvé dans les catalyseurs utilisés dans plusieurs réactions catalytiques essentielles dans l'industrie. Cependant, devant les enjeux environnementaux d'aujourd'hui, de nouvelles alternatives à la catalyse homogène doivent être trouvées afin de développer de nouveaux procédés écoresponsables [76]. Dans ce chapitre, une caractérisation de pointe des nanoparticules formées par plasma permet de rapporter la première synthèse plasma RF de ferrite de cuivre ayant systématiquement à sa surface une couche d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique. En variant la concentration de cuivre injecté dans le plasma, il est possible de contrôler la formation de cette couche biphasique jusqu'à limiter sa formation et former seulement

des nanoparticules de ferrite de cuivre $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$. La formation de cette couche est possible puisque des températures très élevées sont atteintes dans le plasma, ce qui favorise la solubilité du cuivre dans le spinelle. Ce cuivre en excès est ensuite expulsé de la maille cristalline lors du refroidissement menant à la formation d'une nano couche de CuO et Cu (0) à la surface des nanoparticules. Ces conditions de croissance peuvent être difficilement reproduites avec les techniques de synthèse conventionnelles, ce qui porte à croire que la synthèse de ce type de particules est spécifique à la synthèse plasma.

CHAPITRE 2

4. SYNTHÈSE PLASMA (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄

4.1 Avant-propos

Auteurs et affiliation :

N. Dumaresq : Étudiant à la maîtrise, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et génie biotechnologique

A. You Li : Étudiant au Doctorat, Université McGill, Centre for Green Chemistry and Catalysis

A Segalla: Stagiaire, Université McGill, Centre for Green Chemistry and Catalysis

N Braidy : Professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie chimique et génie biotechnologique

A. Moores :Professeure, Université McGill, Centre for Green Chemistry and Catalysis

Date de publication : 02/08/2019

DOI : 10.1002/cctc.201900592

Revue : ChemCatChem, Catalysis

Contribution au document: Cet article contribue au mémoire en présentant les travaux effectués sur la synthèse plasma de nanoparticules (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄. Une caractérisation exhaustive effectuée sur les nanoparticules avant et après réaction permet de comprendre le mécanisme de réaction catalytique ainsi que de déterminer le mécanisme de dégradation du catalyseur.

Résumé français:

La N-alkylation d'amine est un procédé crucial dans la production d'une grande variété de produits chimiques. Le groupe de recherche de Shi [67] a démontré de très bons rendements catalytiques pour cette réaction avec un catalyseur NiCuFeO_x . Sachant que le cuivre et le nickel ont un rôle important dans la catalyse de la réaction, un nouveau catalyseur nécessitant une concentration moindre de métaux fut développé en utilisant une nouvelle voie de synthèse facilement applicable à l'industrie. Cet article décrit donc la synthèse par plasma inductif de nanoparticules $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnétique et bien défini ainsi que leur efficacité comme catalyseur dans la N-alkylation d'amine à partir d'alcool passant par la voie d'échange d'hydrogène. La synthèse plasma est une voie de synthèse d'une seule étape qui permet de former une grande quantité de nanoparticules avec un contrôle précis de leur taille et de leur morphologie. Jusqu'à ce jour, l'utilisation de ces nanoparticules dans des réactions organiques n'a jamais été rapportée. En couplant des techniques de caractérisation de haut niveau avec une optimisation des rendements catalytiques, il est démontré que les nanoparticules de Cu (0) décorant les plus larges particules jouent un rôle essentiel dans l'oxydation d'alcool alors que le Ni et le Cu sont requis dans la dernière étape de la réaction. Quant au rôle du fer, il est utilisé pour ses propriétés magnétiques qui facilitent la récupération des nanoparticules. Une amélioration des rendements par rapport à un chauffage conventionnel peut également être attribuée aux propriétés magnétiques du fer qui sous micro-onde, va former des zones locales très chaudes. En ayant recours à des techniques avancées de traitement de données EELS nécessitant une expertise spécifique, il a été possible de non seulement identifier la composition des différentes particules, mais aussi d'observer leur position au sein du catalyseur. En utilisant les cartes élémentaires EELS générées par ces techniques, nous démontrons que la désactivation du catalyseur se produit par un mécanisme de lixiviation et redéposition du Cu et du Ni. Les réactions ont été faites sous micro-ondes, ce qui a ajouté un effet positif à l'activité catalytique. Finalement, le catalyseur est actif avec des concentrations en métaux faibles (2%mol) même à l'échelle du gramme et démontre un nombre de rotations (TON) inégalé pour un système bimétallique Ni/Cu.

4.2 Plasma-made (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄ nanoparticles for alcohol amination under microwave heating

Abstract: Amine N-alkylation is a process involved in the production of a wide range of chemicals. Here we describe the synthesis of well-defined (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄ magnetic nanoparticles by plasma induction, and their successful application to amine N-alkylation using alcohols as coupling agents through a borrowing hydrogen pathway. Plasma induction allows precise morphology and size control over nanoparticle synthesis, while allowing the one-pot production of decagram quantities of material. Up to date, such nanoparticles have never been applied for organic reactions. By coupling high-end characterization techniques with catalytic optimization, we showed that small Cu(0) satellite nanoparticles played an essential role in alcohol oxidation, whereas both Ni and Cu were required for the last step of the reaction. Using elemental mapping, we demonstrated that catalyst deactivation occurred through a leaching/re-deposition mechanism of Cu and Ni. The reactions were conducted under microwave conditions, which exerted a positive effect on catalytic activity. Finally, the catalyst was active at low metal loadings (2 mol%) even on the gram-scale, and affording unprecedented TON for Ni/Cu bimetallic systems.

4.2.1 Introduction

Amines are essential synthetic building blocks for the chemical industry and for numerous biological processes.[77] Synthetic amines are widely employed in pesticides, pharmaceuticals, dyes, detergents, polymers, lubricants and various other functional materials.[78] For their synthesis, a wide variety of processes is available, such as using halides or tosylates as alkylating agents through the Buchwald-Hartwig coupling. However, these coupling partners are toxic, and generate stoichiometric amounts of salts as byproduct. Alternatively, alcohols can be used as safer alkylating agents, generating only H₂O as a byproduct (Figure 27). [79] They can be activated for C-N coupling via their in situ dehydrogenation towards the corresponding carbonyl, which enables offsetting

their lower electrophilic reactivity. They can then condense with the amine, forming an imine and water as the sole byproduct. The hydrogens “borrowed” from the alcohol can then be reused to reduce the C=N bond, therefore affording the amine. Overall, the process is redox-neutral, and is referred to as ‘borrowing hydrogen’ (BH). Since the early works of Watanabe[80] and Grigg[81] with Ru and Ir complexes as catalysts, inspired by Crabtree’s alcohol dehydrogenation chemistry[82,83] and through the seminal works of Fujita[84] and Williams, [85] homogeneous BH has tremendously evolved from expensive metals and ligands, to base metals. [85] Although most reports are still based on Ru[86] and Ir, recent efforts have focused on base metals such as Fe[87–89], Mn[90] and Co. [91,92]

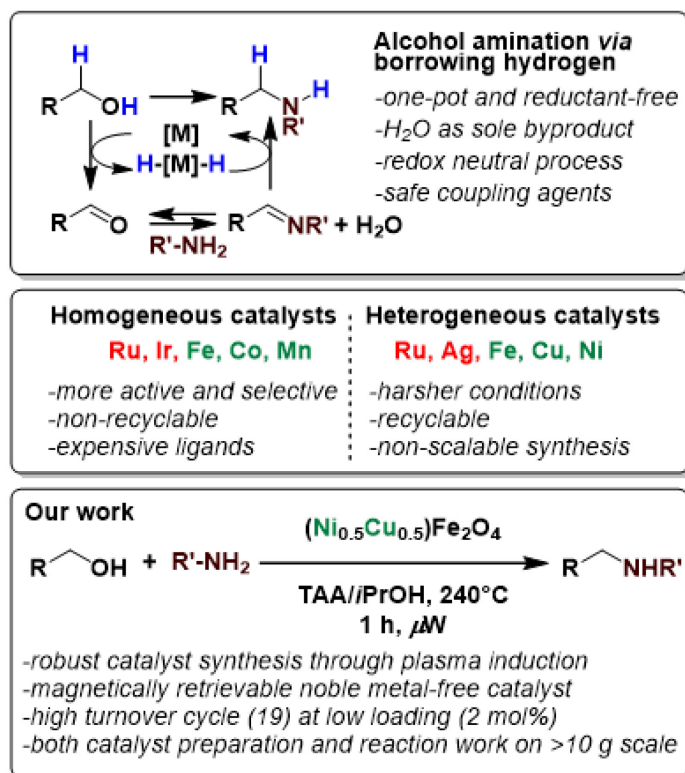


Figure 27: Overview of alcohol amination through BH pathway.

In an effort to overcome recycling and separation issues associated with these expensive metal complexes, heterogeneous catalysts were extensively explored. [93] Both Ru NPs supported on Fe₃O₄[94] and Ag NPs has shown a strong potential. [95,96] From our perspective though, abundant metals should be favored to exploit the full potential of

heterogeneous catalysis towards eco-friendlier processes. Some have explored Fe_3O_4 NPs[97,98], Cu NPs, [99,100] zeolites, [101] and even metal-free graphene oxide sheets[102] as catalysts for alcohol amination. In most examples though, a base (KOH , K_2CO_3) is required to promote the proton removal in the alcohol oxidation step. Yet, the presence of a base is undesirable during the reaction as it may also favor side reactions typical for alcohols and transient carbonyls (Cannizzaro condensation, alcohol dehydration, and aldol condensation). Heterogeneous Ni has been widely explored since its first report in 1932 by Winans et al, requiring though 100 bar H_2 at 200°C for the alkylation of cyclohexylamine with EtOH. [103] Ni has also been shown by Shimizu and others to be highly competent for BH when supported on $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [104–106] and can even perform ammonia alkylation in flow synthesis. [107,108] However, Ni is a carcinogenic and allergenic metal, driving the search towards partial substitution with other metals, for instance Cu [109]. The Ni/Cu pair is indeed active for alcohol amination: Cu acts as a dehydrogenation catalyst for the starting alcohol, while Ni performs the hydrogenation of the imine. [110] Cu and Ni stearates with various stabilizers such as Ba stearate have been reported the production of long alkyl chains N,N-dimethylamines. [111,112] The Shi group reported a NiCuFeOx catalyst (3.6/1.1/1 weight ratio) through the calcination of metal carbonates then reduction under a H_2 flow. [67] Their alcohol amination scope was extensive, with 113 examples (up to 98% yield, Figure 28).

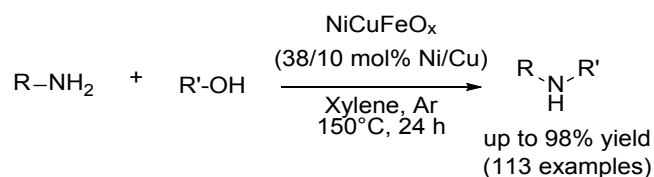


Figure 28 : Former example of Ni/Cu for alcohol amination.

In all these examples, NP synthesis are produced using well-established synthesis methods such as coprecipitation or sol-gel. These methods are known for their good control on the particle size and composition. However, the synthesis steps can be time-consuming: in most cases, they can add up to 12 h and can suffer from batch-to-batch reproducibility issues. These draw-backs become problematic for a scaled up production

to an industrial level for which the catalyst's properties need to be reproducible from one batch to the next. Additionally, more work is needed in order to pinpoint the active phase and the relative role of Cu and Ni in the mechanism of the reaction, calling for an extensive characterization study detailing the nanostructure of the catalyst before and after reaction

Thus, developing waste-efficient synthesis of well-defined NPs on a big scale is imperative for far-reaching catalytic applications. Furthermore, despite their attractiveness, heterogeneous base metal catalysts (Cu, Ni, Mn, Fe) still require high loadings to offset their lower activity. For instance, up to 38 mol% Ni loading were required in Shi's report. A careful nanostructure design could minimize the metal amounts. To obtain crystalline and well-defined NPs, high temperatures are required to decompose NP precursor and allow ordered growth. In liquid phase though, ligand-free NP agglomeration is difficult to avoid, driving the search for solid-state[113–115] or gas phase processes. [116] Taking these considerations into account, the induction plasma was chosen as a technique for the synthesis of Ni/Cu-containing NPs. Temperatures as high as ~ 6.000 K and ~ 10.000 K can be reached in plasma reaction chambers, allowing *in situ* annealing and precise phase control. [117] Through a strict control of precursor residence time and growth quenching, plasma induction allows the single-step production of monodisperse and crystalline NPs at high quantities (up to 30 g/h for 50 kW units) that is easily scalable with higher energy torches and larger reactors.[118] Radio-frequency (RF) plasma induction has already been used for the synthesis of ferric oxide nanoparticles from their corresponding metal nitrate salts, such as ZnFe_2O_4 [35] and NiFe_2O_4 . [13,14]. To the best of our knowledge, no mixed ferrite synthesis from a RF plasma reactor has been reported so far. Herein we report the first example of nanocatalysts for alcohol amination, using $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ NPs made by plasma induction. The catalyst was easily recyclable by magnetic separation and it was able to catalyze the reaction at low metal loadings comparable to that of homogeneous catalysts (<2 mol% of metal).

4.2.2 Results and Discussion

First, $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ NPs were synthesized in an induction thermal plasma reaction chamber, following a procedure already reported previously by us for the synthesis of NiFeO_2 NPs[13,14] and using a plasma setup described elsewhere (Figure 29). [39] The synthesis consisted in the coaxial injection of an aqueous solution of metal precursors (Fe, Ni and Cu nitrates in a 4/1/1 molar ratio) with a carrier gas (Ar) into an inductively coupled thermal plasma torch. A sheath gas of Ar/ O_2 was used to control the trajectory of the NPs and provide them with oxygen atoms. The tip of the atomization probe coincides with the center of an induction thermal plasma torch connected to a 3 MHz RF power supply. As shown in Figure 29, the plasma torch connects into the top of a water-cooled cylindrical chamber (main reactor).

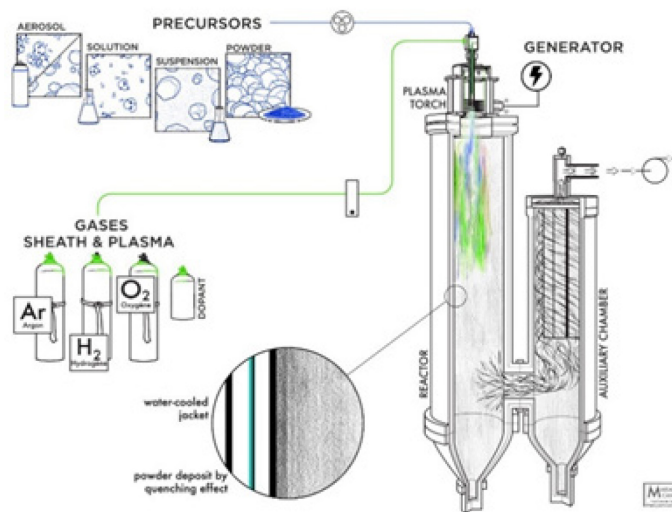


Figure 29 : Schematic of inductively coupled radio-frequency plasma reaction chamber.

At its bottom, the main reactor is connected to another water-cooled cylindrical chamber (auxiliary chamber) which contains 4 microporous filters connected to a vacuum pump. Upon evaporation of H_2O as the carrier solvent of the precursors in the main chamber, homogeneous nucleation of nanoparticles occurs by precursor supersaturation in the plasma phase. The main reactor is designed to recirculate the NPs several times into the high temperature region (Figure 29, blue/green region). During this recirculation, the NPs undergo several melting, quenching and annealing cycles, favoring crystalline particle

growth. The entrance of the auxiliary chamber is designed to generate a cyclone, through which only particles with a sufficient hydrodynamic size can pass through and deposit on the walls of the auxiliary chamber and the filters. With this apparatus, the synthesis of mixed Ni/Cu ferrite nanoparticles was investigated, using a 4/1/1 molar ratio of Fe/Cu/Ni in the precursor solution. The resulting NPs were collected separately from the main and the auxiliary chambers and called the resulting samples $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ respectively. $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ constituted about 33 wt% of the total powder collected. Both batches were subsequently tested for their catalytic activity.

4.2.3 Characterization of fresh catalyst

Catalyst bulk composition was analyzed by X-ray Fluorescence (Figure 30). The metal ratios observed were close to the 4/1/1 molar ratios of injected precursors similarly to our previous studies on the RF plasma synthesis of NiFe_2O_4 . [13,14] In $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ a slightly higher amount of Cu (18.5at % compared to the expected value (16.7at %) was observed, whereas a smaller amount of Cu was observed in $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ (15.1 at %). The Ni amounts were consistently close to the expected value (16.7%) at 16.1% and 16.2% for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ respectively. Finally, the trend for Fe amounts was the opposite to that of the Cu amounts: 65.4 at % and 68.8 at % for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ respectively (66.7 at % expected). These small discrepancies from the expected values could be explained by the boiling point of Cu (2540 K at 20 kPa, a pressure close to the one in the plasma reactor) that is lower compared to the one of Fe and Ni (2720 K and 2860 K at 20 kPa), causing Cu to remain longer into gas phase, condensate less and thus contribute less to the particles transferred to the auxiliary reactor.

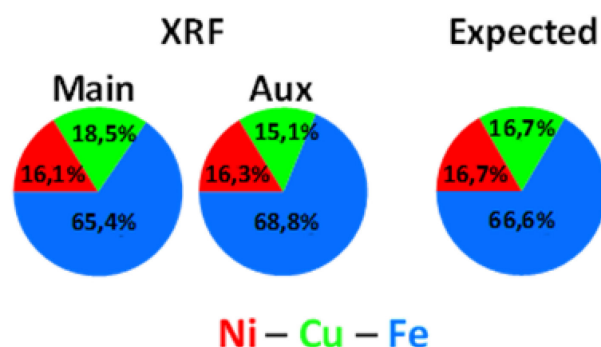


Figure 30: XRF analysis of the $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$

The crystalline phase formed in the fresh catalyst was determined using XRD. A Rietveld refinement of the obtained diffractogram confirm the sole presence of one crystalline $(\text{Ni}_x\text{Cu}_y)\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ spinel phase in both samples (Figure 31 a-b). For $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$, these results are consistent with the XRF-obtained molar ratios. However, for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$, the molar ratios no longer match, suggesting the presence of a separate Cu-rich phase. Such a phase must be amorphous in nature or present as very small crystallites, since no second phase was observed by XRD.

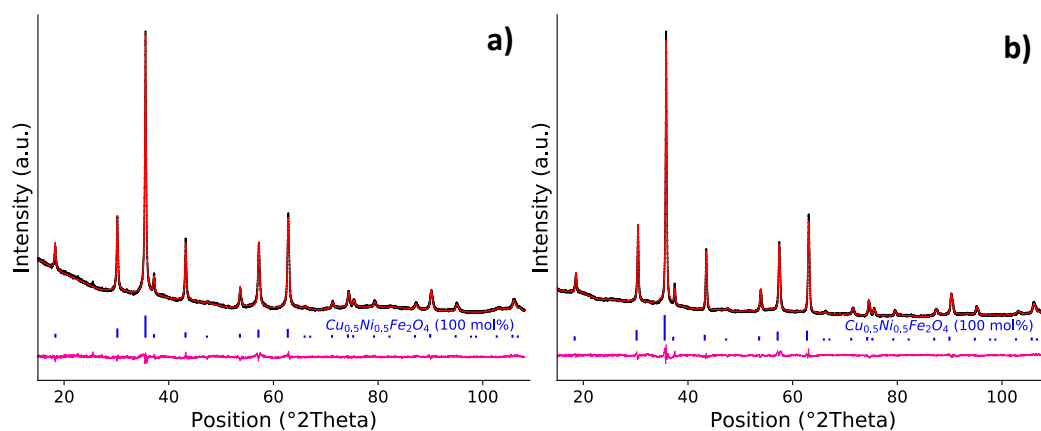


Figure 31: X-ray diffractogram of a) $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ b) $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ Experimental pattern (black line), calculated pattern by Rietveld refinement (red line) and the difference plot (purple line). The stick pattern are the references used for the Rietveld refinement.

To complete this analysis, an extensive study on $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ was performed through transmission electron microscopy (TEM). The STEM-HAADF micrograph of a representative region of interest of the sample $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (Figure 32 a) shows an aggregate of nanoparticles that contain 3 different morphologies. The first are large (20-70 nm) faceted particles (truncated octahedrons shown in the yellow dash box), the second are irregular shaped agglomerates smaller than 5 nm (irregular yellow dash shape) and the last ones are smaller (2-4 nm) clusters decorating the other particles (white arrow). A magnified view of the region in the red box (Figure 32 b) highlights a 2-3 nm cluster on which an intensity line profile is plotted in Figure 4c and done and shows an average clusters' size of 2-3 nm.

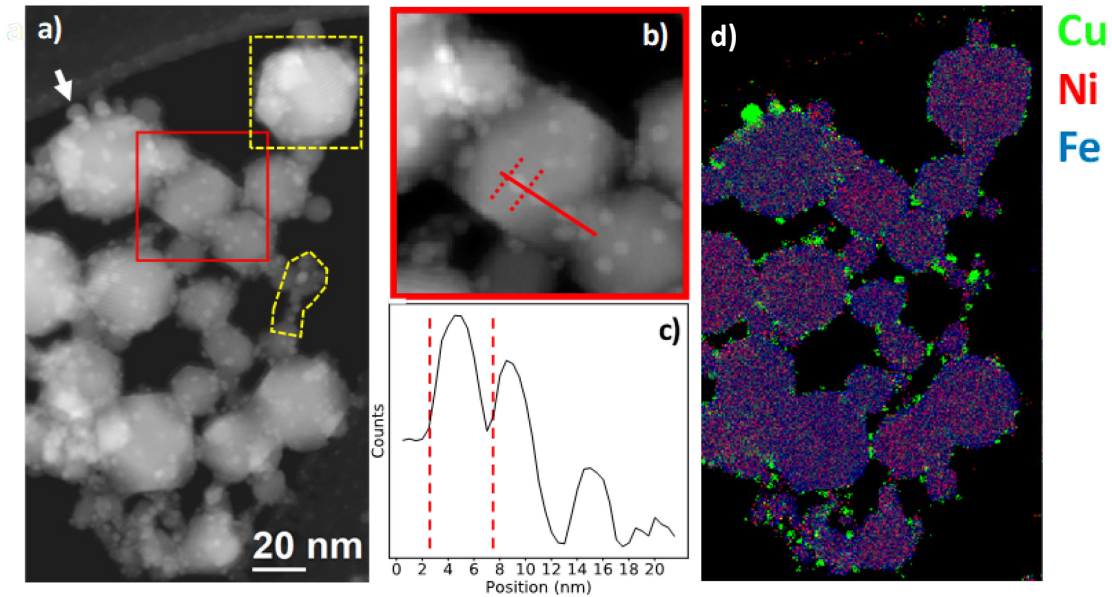


Figure 32 : a) STEM-HAADF micrograph of a representative region of fresh $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ b) Details of a region of interest of the STEM-HAADF of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ c) Intensity profile from Cu clusters decorating the oxide phase. d) EELS elemental map of Cu (green), Ni (red), Fe (blue) of the STEM-HAADF map shown in a).

EELS elemental maps (Figure 32 d) were produced by integrating the background subtracted signal of the Cu (green), Ni (red) and Fe (blue) $L_{2,3}$ edges. The maps exhibit a uniform signal across the large faceted particles and the irregular shaped agglomerates indicating a uniform distribution in these structures. The O K edge map (not shown)

correlates with the two Cu-Ni-Fe-rich structures which are consistent with the occurrence of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ oxides identified by XRD (Figure 31 a). However, the smaller clusters are rich in Cu, which is consistent with the brighter contrast observed in the STEM-HAADF (Figure 32 a and b) characteristic of a higher average Z of metallic Cu compared to the oxides. Note that the EELS signal of the Cu-rich clusters that appears on the edge of the oxides is much stronger than the clusters that are superimposed to the large-faceted particles. This can be explained by the fact that the signal of the Cu-rich particle superimposed to the oxides is weakened by the scattering of a significant fraction of the electron beam by the larger particles. The signal-to-noise ratio of the smaller particles was too low to carry out EELS fingerprinting. To overcome this issue, a multivariate analysis strategy was used. First, a trivariate histogram of the number of pixels having a given Cu, Ni and Fe relative intensities from the elemental EELS maps (Figure 33 a) was generated. The most prominent feature of the histogram has a Fe:Ni:Cu ratio of X:Y:Z and is related to the pixels composing the oxide phase. Knowing that two phases are present in the spectrum image, two regions of interest on the histogram were selected: one for the oxides, delimited by the green ellipse and the Cu-rich composition, delimited by the red triangle. The spectra of the pixels assigned to each region of interest were summed to create two reference spectra (Figure 33 b-e): the first represents the sum of all the spectra of the oxide phase in the image (green curves) and the second corresponds to the joint spectrum of all pixels associated to the Cu-rich clusters (red curves).

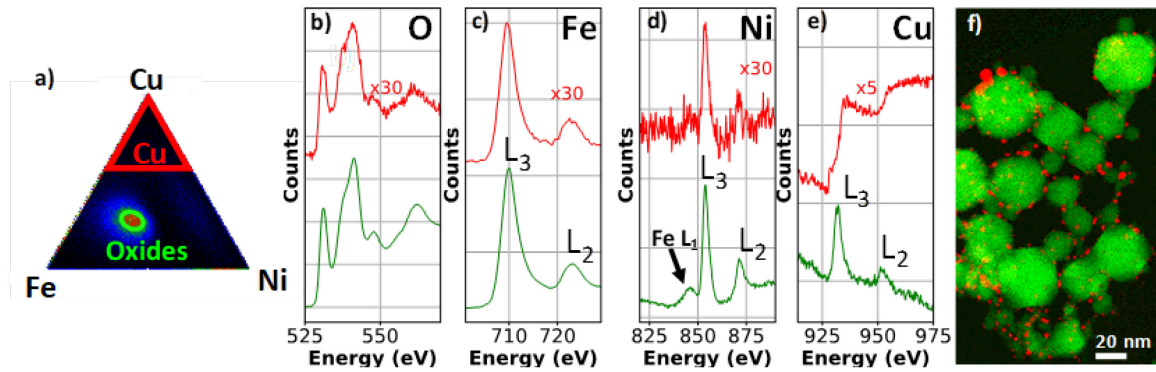


Figure 33 : a) Trivariate histogram made with the background-subtracted metal edges computed for each pixels of the EELS spectrum images of the fresh $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$. EELS edges of b) O K c) Fe $L_{2,3}$ d) Ni $L_{2,3}$ e) Cu $L_{2,3}$ of the reference spectra of the phases marked in the trivariate histogram: oxides phase (blue) and the Cu-rich phase (green) and the Cu-Ni rich phase (red) f) Fit-coefficient maps of the reference spectra of the oxides (blue), Cu-rich (green) and Cu-Ni rich (red) phases.

The background preceding the O K edge of the spectrum image and the two reference spectra was then removed. A linear least square routine was used to generate two fit-coefficient maps (Figure 33 f) that shows the spatial distribution of the two reference spectra (oxides in green and Cu-rich phase in red). The large faceted particles and the irregular shaped agglomerates are consistent with our interpretation of the elemental maps (Figure 32 d). However, this multivariate analysis highlights the smaller Cu-rich clusters (red), especially those that are not on the edge of the ferrites particles. A significant difference is observed between the Cu $L_{2,3}$ EELS fingerprint of the two reference spectra (Figure 33 e). The oxide spectrum (green) shows two distinct peaks at 931 eV and 950 eV corresponding to the white lines of Cu in the +2 oxidation state. However, the Cu-rich spectrum (red) does not show the white lines but exhibits a staircase-like profile located at 933 eV typical to the metallic state of a filled d orbitals. This confirms the metallic nature of the Cu-rich particles. Note that metallic Cu was not identified in the XRD pattern of Figure 31 b. This is unsurprising because such a small content of 2-3 nm clusters does not significantly diffract X-rays to form detectable signal. The intensity of the Ni, Fe and O edges (Figure 33 b-d) associated to the Cu-rich zones (red) are considerably weaker than the Cu edge signal when compared to the corresponding signals of the oxides. The O, Fe and Ni signal intensity decrease as the size

of the integration region in the trivariate histogram tends towards the Cu end member, hence confirming the Cu-rich nature of the clusters.

The oxide composition determined from the reference spectra (Table 3) closely corresponds to the initial ratio injected into the plasma reactor, in agreement with XRD analysis. The Cu-rich clusters account for the difference in the Cu content of the oxide particles deduced by EELS and the Cu fraction of the precursors. The presence of the Cu clusters is consistent with the XRF bulk analysis that confirms the higher Cu content of the sample collected in the main reactor. XPS analysis was performed as well to determine the surface composition, and a full discussion is provided in supporting information (Table S2).

Table 3: Elemental composition of the truncated octahedron oxide NPs in $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ calculated from EELS reference spectrum as compared to the composition of what is injected in the reactor

<i>Sample</i>	Elementals content (at%)			
	Cu	Ni	Fe	O
Oxide (truncated octahedrons in $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$)	0.058	0.089	0.306	0.545
Injected in the reactor	0.071	0.071	0.286	0.571 ^[a]

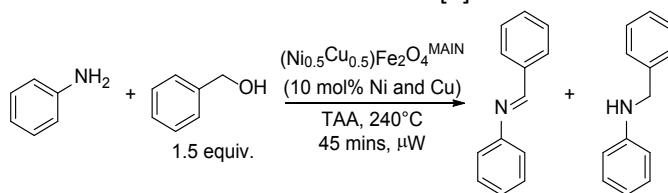
[a] Oxygen content calculated assuming a perfect spinel stoichiometry

4.2.4 Catalytic results

First, the $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ was tested for the base-free condensation of aniline with benzyl alcohol (Table 4). In order to ensure a higher reaction reproducibility and pressure control, microwave heating was chosen. Thus, the tert-amyl alcohol (TAA) was used as a solvent due to its compatibility with microwave heating and its absence of α -H relative to its hydroxy group, making it inert towards dehydrogenation. Under the conditions described below, the reaction pressure reached up to 26 bar. A typical temperature and pressure profile is provided in the supporting information (Chart S1 and S2). Using one equivalent of benzyl alcohol with the aniline and 10 mol% of the catalyst, initially formed 15% of the desired amine along with 64% of the imine after 45 minutes of microwave

heating at 240°C (Table 4, entry 1). We reasoned that addition of an excess of reducer, which in this case is the substrate benzyl alcohol, could push the desired hydrogenation of imine. This indeed increased the yield to 51 and 56%, for respectively 1.5 and 2 equivalents of alcohol (Table 4, entries 2 and 3). Thus, the alcohol excess was kept to 1.5 for the rest of experiments. Diminishing the catalyst amount from 50 mg to 40 mg decreased the yield from 51% amine and 36% imine to 29% amine and 60% imine (Table 4, entry 4), but increasing the catalyst amount to 60 mg decreased the yield as well to 27% amine and 50% imine (Table 4, entry 5). The imine product formation was above 26% in entries 1-5, hinting at the difficulty of the catalyst to perform C=N reduction. As we did not want to push beyond adding 1.5 excess of benzyl alcohol, we turned to adding 10 vol% of *i*PrOH, a classic sacrificial hydrogen donor, to our solvent system, increasing the yield to 78% (Table 4, entry 6).

Table 4 : Reaction of aniline with benzyl alcohol in the presence of (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄MAIN under various conditions.[a]



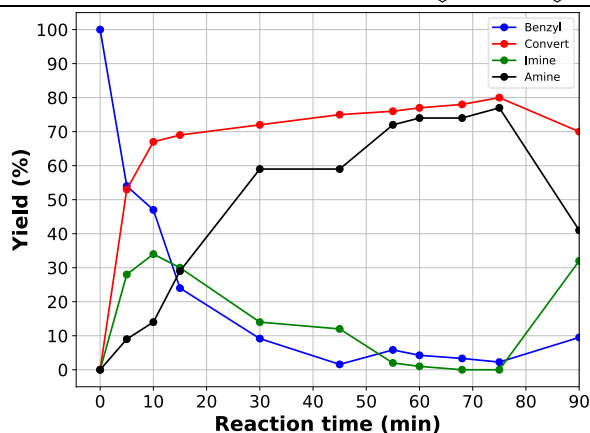
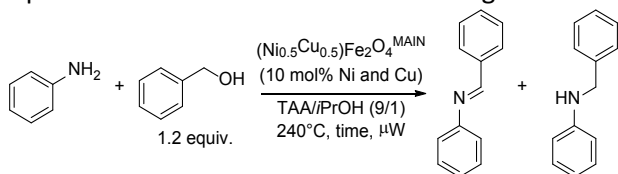
Entry	Modification		Yield (%)	
			Imine	Amine
1	Benzyl alcohol excess	1	64	15
2		1.5	36	51
3		2	26	56
4	Catalyst quantity	40 mg ^[b]	60	29
5		60 mg ^[c]	50	27
6	<i>i</i> PrOH additive (10 vol%)		2	78

[a] Standard reaction conditions: aniline (1 mmol), benzyl alcohol (1.5 mmol), (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄MAIN (50 mg, 10 mol% of Ni and 10 mol% Cu), *tert*-amyl alcohol (2 mL), Ar, microwave, 240°C, 45 min. [b] 8 mol% of Ni and Cu [c] 12 mol% of Ni and Cu

Since the addition of 10 vol% *i*PrOH proved fruitful to assist C=N reduction, the excess of benzyl alcohol was lowered to 1.2 equivalents and which pushed the yield to above 70% while minimizing the imine amount to <2% (Table 5). Such an alcohol excess is commonly encountered for catalytic systems in this field, even in homogeneous catalysis. [119,120] With this system the reaction kinetics were studied to better understand the catalytic

system and optimize the reaction time, which was fixed to 45 min in all runs described so far. As the reaction proceeds, benzyl alcohol is first consumed rapidly, and is almost completely gone after 30 minutes of reaction (Table 5, entry 4). As could be expected, the imine rapidly builds up as the alcohol gets dehydrogenated and reaches a maximum at 10 min, before slowly dropping, as the amine is steadily produced. Past 55 min of reaction, a plateau of 72-77% yield was reached for the amine with virtually no imine left (<2%) (Table 5, entries 5-8). Between 75 and 90 min, the amine gets re-oxidized back into the imine (41 and 32% respectively) (Table 5, entry 9). With these results in hand, we settled at 1 h for the optimum reaction time.

Table 5: Time optimization of the model reaction using iPrOH as an additive.[a]



Entry	Reaction time	Yield (%)	
		Imine	Amine
1	5	28	9
2	15	30	29
3	30	14	59
4	45	12	59
5	55	2	72
6	60	1	74
7	68	<1	74
8	75	<1	77
9	90	32	41

[a] Standard reaction conditions: aniline (1 mmol), benzyl alcohol (1.2 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 10 mol% of Ni and 10 mol% Cu), *tert*-amyl alcohol/isopropanol (1.8 mL and 0.2 mL), Ar, microwave, 240°C.

Mechanistic study: insight into the catalytic site

Different ferrite-based catalysts were synthesized using our plasma induction method and tested, in order to probe the role of each metal. Using metal ferrites from the main reactor composed of only one of the two catalytic metals tested, namely $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ or $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$, drastically decreased the yield to 5% and 1% in amine respectively, with an imine yield of 10% and 4% respectively (Table 6, entries 2 and 3). Mixing in the same batch independently prepared $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ NPs yielded 37% of amine and 36% of imine, confirming that both Cu and Ni are required for the reaction (Table 6, entry 4). Importantly having Cu and Ni within the same particle seems to help with imine reduction to amine, as the comparable run with $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ provided 74% in amine and 1% in imine (Table 6, entry 1). Using $\text{Fe}_3\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ NPs gave no product (Table 6, entry 5). Also, up to now we had focused on studying $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ from the main reactor. We also wanted to test $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ collected on the filter of the auxiliary reactors, giving a lower yield as well (8% amine yield with 18% imine, Table 6 entry 6). Finally, using either $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ or $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ from the filter gave similar trends than with $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (8 and 1% yield with 6 % and 2% imine, Table 6 entries 7 and 8). It is worth noting that in almost every case involving only Ni or Cu (Table 6, entries 2, 3, 7 and 8), the mass balance for N-containing products dropped below 75%, whereas it remained higher than 90% when both metals were present (Table 6, entries 1, 4 and 6). This mass balance issue is further discussed in the supporting information.

Table 6 : Control experiments.[a]

Table 1. General Experimental Conditions

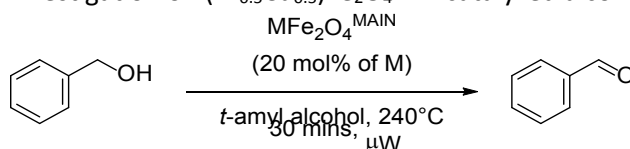
Reaction scheme showing the reaction of aniline (benzene ring with NH_2) and benzyl alcohol (benzene ring with CH_2OH , 1.2 equiv.) in the presence of a catalyst (20 mol% of M) in TAA/PrOH (9/1) at 240°C for 1 h, μW . The products are benzaldehyde (benzene ring with CHO) and N-benzylbenzylamine (benzene ring with $\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{Ph}$).

Entry		Modification	Conversion	Yield (%)	
				Imine	Amine
1	Catalyst ^{MAIN}	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	77	1	74
2 ^[b]		$\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	33	10	5
3 ^[c]		$\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	30	4	1
4 ^[d]		$\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	79	36	37
5		$\text{Fe}_3\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	22	3	0
6 ^[d]	Catalyst ^{AUX}	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$	34	18	8
7 ^[b]		$\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$	52	6	8
8 ^[c]		$\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$	40	2	1

[a] Standard reaction conditions: aniline (1 mmol), benzyl alcohol (1.2 mmol), catalyst (50 mg), *tert*-amyl alcohol/isopropanol (1.8/0.2 mL), Ar, microwave, 240°C, 1h [b] 20 mol% Cu [c] 20 mol% Ni [d] 10 mol% Ni and 10 mol% Cu

Then, we looked at the role of each metal in the mechanistic pathway. To better probe the alcohol dehydrogenation step, benzyl alcohol was heated alone under microwave conditions in the presence of various catalysts under inert conditions (240°C, 1h). With (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄^{MAIN}, 97% of the benzyl alcohol got consumed into various oxidations products: benzaldehyde, benzoic acid, and benzyl benzoate (Table 7, entry 1). Under inert atmosphere, the presence of benzaldehyde can only be explained through a dehydrogenation pathway. Subsequently, benzaldehyde can undergo Cannizzaro dismutation at elevated temperature to form benzoic acid.[121] Finally, the last product can condense with benzyl alcohol to form benzyl benzoate. Upon using CuFe₂O₄^{MAIN}, a similar conversion of 84% was observed (Table 7, entry 2). However, NiFe₂O₄^{MAIN} alone gave a 25% conversion (Table 7, entry 3).

Table 7: Mechanistic investigation on $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ -catalyzed alcohol dehydrogenation.^[a]

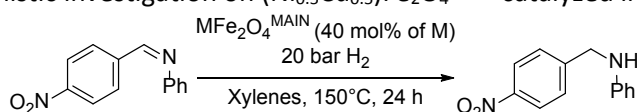


Entry	Catalyst	Conversion (%)
1	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	97
2 ^[b]	$\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	84
3 ^[c]	$\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	25

[a] Standard reaction conditions: benzyl alcohol (1 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 10 mol% of Ni and 10 mol% Cu), *t*-amyl alcohol (2 mL), Ar, microwave, 240°C, 30 min. [b] 20 mol% Cu [c] 20 mol% Ni

Finally, the last step of the mechanism was investigated, the imine reduction. First, an imine model substrate was made by ball-milling the corresponding aldehyde and amine in presence of a drying agent (Na_2SO_4) for 15 minutes. Then, the imine was subjected to hydrogenation conditions (150 °C, 20 bar H_2) in presence of $\text{MFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}$) for 24 h. With $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$, 30% of the imine was reduced into the corresponding amine (Table 8, entry 1). In contrast, switching to $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ or $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ gave lower to no yield (0 and 5% respectively, Table 8, entries 2 and 3). Such contrast in the catalytic results reveal that both Cu and Ni are needed, on the same nanoparticle and that they act in synergy in the hydrogenation of C=N bonds.

Table 8: Mechanistic investigation on $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ -catalyzed imine reduction.^[a]



Entry	Catalyst	Yield (%)
1	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	30
2 ^[b]	$\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	0
3 ^[c]	$\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	5

[a] Standard reaction conditions: imine (0.5 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 20 mol% of Ni and 20 mol% Cu), Xylenes (15 mL), H_2 (20 bar), 150°C, 24 h. [b] 40 mol% Cu [c] 40 mol% Ni

Overall, the best catalyst in this work was $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (1% imine, 74% amine). The test where Cu and Ni are separated, in the $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ mixture, led to a decrease of the amine yield but did not affect overall conversion (36% imine, 37%

amine). However, using $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ gave only 18% imine, 8% amine yield. The main difference between $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ being the presence of small Cu(0) NPs on the latter, we can infer that these satellite NPs are responsible for alcohol dehydrogenation under our conditions. The second step of the mechanism consists in the condensation of the resulting carbonyl with the amine to form an imine after the loss of a water molecule. Although the elevated temperature in the reaction favours H₂O elimination, the metal cations in the spinel lattice acting as Lewis acid to help condensation to the imine[121] cannot be excluded. Due to $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ being unable to perform the full process despite being able to dehydrogenate the alcohol, it can be deduce that a Ni species (identified by EELS to be Ni integrated to the ferrite lattice) performs the C=N reduction step. Furthermore, the presence of both Cu and Ni within the same nanostructure is required in order to further push imine reduction to completion, probably facilitating hydrogen transfer between the two metals. This is further supported by the tests performed in Table 8, showing that Cu and Ni were both required for imine hydrogenation. Overall, such role assignment for Cu and Ni in alcohol amination is consistent with previous literature studies (Figure 34) [110].

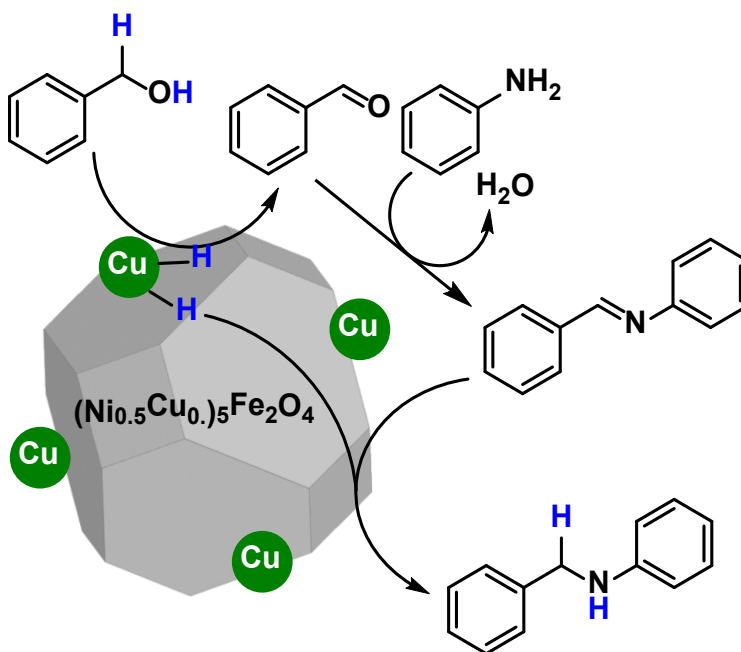
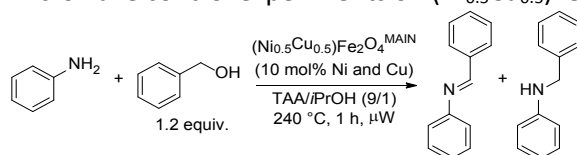


Figure 34 : Proposed mechanistic pathway for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ -catalyzed alcohol amination.

Mechanistic studies: role of microwave heating

The effect of microwave on the catalyst was then investigated. All tests described until now were performed in standard glass vials, which are transparent to microwaves. Heating occurs then through the interaction of microwaves with matter inside the vials. Conversely, silicon carbide (SiC) vials are able to fully absorb microwave irradiations themselves, so that they can heat and shelter the material inside the vial from any radiation. [122,123] Using SiC vials, our catalysis could then be tested under the same conditions of temperature and pressure, while providing purely thermal heating to the solution. Upon using a SiC vial, the yield in amine decreased from 74% to 30% (Table 8, entries 1 and 2). To compare the microwave setup used in this work with a pure thermal setup, the conditions had to be slightly modified as it could not reproduce the optimal setting thermally. Since the model reaction reached up to 26 bar under microwave at 240°C, it was ran at lower temperature (130°C, 48h) to run it at oil bath conditions (Table 8, entries 3 and 4). Under these settings, a 11% yield was obtained under microwave heating whereas 5% of yield was obtained when the reaction was conducted in the oil bath. This combination of results clearly indicates that microwave conditions are highly beneficial in our $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ catalyzed reaction, with a 2/2.5 fold yield increase compared to convective heating conditions. Such activity boost under microwave has been observed previously on other magnetic nanocatalysts, such as CrO_2 for arene oxidation. [124,125] This could be attributed to local superheating phenomenon around the catalyst, [126] consistently with previous studies on the behavior of NiFe_2O_4 under microwave. [127]

Table 9: Microwave control experiments on $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ [a]



Entry	Setup	Yield (%)	
		Imine	Yield
1	Glass vial	1	74
2	SiC vial	4	30
3	Glass vial ^[b]	2	11
4	Glass vial, oil bath ^[b]	1	5

[a] Standard reaction conditions: aniline (1 mmol), benzyl alcohol (1.2 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg), *tert*-amyl alcohol/isopropanol (1.8/0.2 mL), Ar, microwave, 240°C, 1h. [b] Same conditions at 130°C, 48h.

Reaction scope

In order to understand the scope of the developed process, the catalyst was tested over a range of aniline derivatives (Table 10). 4-methylaniline, 4-nitroaniline and 4-methoxyaniline reacted in high yields with benzyl alcohol and gave respectively 71%, 67% and 68% yield (Table 10, entries 1-3). 4-chloroaniline, however, only afforded 21% yield (Table 10, entry 4) whereas 2-aminopyridine gave a 90% yield (Table 10, entry 5). In the case of benzenesulfonamide only 15% yield was attained in the standard conditions, whereas 65% yield was afforded when *i*PrOH was removed (Table 10, entry 6). *i*PrOH, besides providing additional hydrogens to reduce the imine, is also a competitor for the alcohol dehydrogenation step. Thus, in this entry imine reduction occurs probably faster than in the model reaction, making the use of *i*PrOH detrimental to the reaction rate. However, benzenesulfonamide gave only 27% and 21% yield with or without *i*PrOH, respectively (Table 10, entry 7). Benzyl alcohol could also be successfully replaced with 2-methoxybenzyl alcohol, leading to a 75% yield (Table 10, entry 8). Despite their high nucleophilicity, 1-hexylamine and piperidine gave no product, with a 0% starting amine recovery (Figure 35). As for the sterically hindered diphenylamine, we have fully recovered the starting material with no conversion (Figure 35).

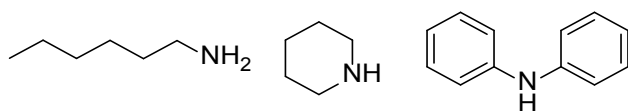
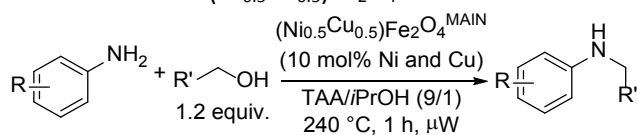


Figure 35 : Unsuccessful substrates

Table 10 : Reaction of benzyl alcohol with a range of aniline derivatives in the presence of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$

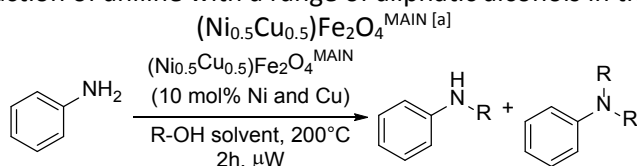


Entry	Amine ^[a]	Product	Yield (%)
1			71
2	R=NO ₂ R=4-NO ₂		67
3	R=OMeR=4-OMe		68
4	R=4-Cl		21
5			90
65			15(65 ^[b])
7			27(21 ^[b])
Entry	Alcohol ^[c]	Product	Yield (%)
8	R'=2-OMe		75

[a] Standard reaction conditions: amine (1 mmol), benzyl alcohol (1.2 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 10 mol% Cu and 10 mol% Ni), *tert*-amyl alcohol/isopropanol (1.8/0.2 mL), Ar, microwave, 240°C, 1h. [b] no isopropanol was used. [c] aniline (1 mmol), 2-methoxybenzyl alcohol (1.2 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 10 mol% Cu and 10 mol% Ni), *tert*-amyl alcohol/isopropanol (1.8/0.2 mL), Ar, microwave, 240°C, 1h.

We then turned to aliphatic short chain alcohols, used as both solvents and alkylating agents (Table 11). MeOH and EtOH remained inactive in our conditions (Table 11, entries 1 and 2). As for *n*-propanol, a 30/52 mixture of the mono- and di-alkylated amine was observed (Table 11, entry 3). Finally, for longer chains *n*-butanol and *n*-hexanol, 80 and 89% respectively of dialkylated product was observed, stemming from a higher stability of the aldehyde intermediates (Table 11, entries 4 and 5).

Table 11. Reaction of aniline with a range of aliphatic alcohols in the presence of



Entry	Alcohol	Yield (%)	
		Mono-alkyl	Bi-alkyl
1	MeOH ^[b]	0	0
2	EtOH ^[b]	0	0
3	<i>n</i> -propanol	30	52
4	<i>n</i> -butanol	16	80
5	<i>n</i> -hexanol	11	89

[a] Standard reaction conditions: aniline (1 mmol), alcohol (2 mL), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 10 mol% of Ni and 10 mol% Cu), Ar, microwave, 200°C, 2h. [b] reactions were conducted at 165°C due to pressure constraints.

Empowered with a dialkylating catalyst, it was decided to test a cyclizing reaction. Using 1,5-pentanediol as an electrophile, we successfully made in one-pot 1-phenylpiperidine through a double alkylation process (Figure 36).

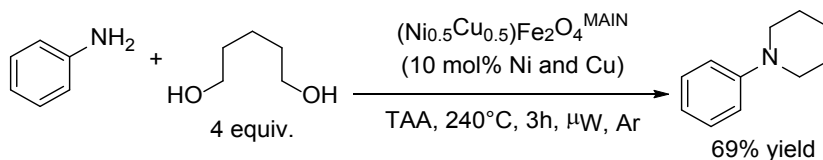
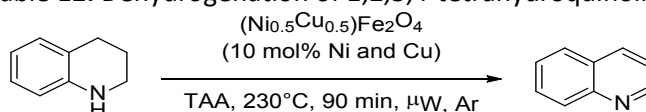


Figure 36 : Cyclization of 1,5-pentanediol with aniline catalyzed by $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$.

The $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ was also tested for the dehydrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline under argon, as a test for the reverse of imine hydrogenation (Table 12) After 90 mins at 230°C, we observed the formation of 63% quinoline product (Table 12, entry 1). This indicates the ability of our catalyst to de-hydrogenate reactive C-N bonds, as well as C-C bonds in benzylic positions. Furthermore, this explains the yield

decrease under prolonged conditions in our C-N coupling examples (see Table 5). However, using only $\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ or $\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ reduced the yield to 17 and 2% respectively (Table 12, entries 2 and 3), hinting at both metals being necessary for amine dehydrogenation.

Table 12. Dehydrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline



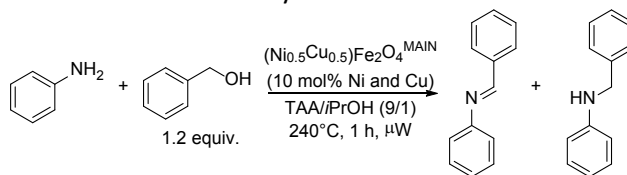
Entry	Catalyst	Yield (%)
1	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	63
2 ^[b]	$\text{CuFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	17
3 ^[c]	$\text{NiFe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	2

[a] Standard reaction conditions: 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (1 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 10 mol% of Ni and 10 mol% Cu), *t*-amyl alcohol (2 mL), Ar, microwave, 230°C, 90 min. [b] 20 mol% Cu [c] 20 mol% Ni

Recyclability and scale up

Exploiting the magnetic properties of our ferrite-based catalyst, they could easily be separate from the reaction mixture using an external super-magnet. Upon washing it with acetone and drying in the vacuum oven, the catalyst was successfully reused 6 times with a 2-6% yield drop between each cycle (Table 13).

Table 13. Recycling experiments for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ -catalyzed condensation of aniline with benzyl alcohol.^[a]

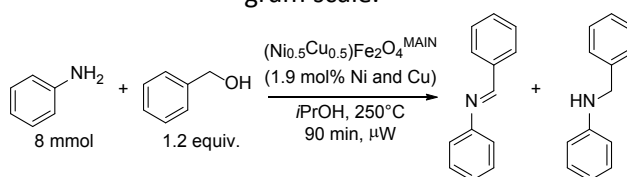


Cycle	Imine (%)	Yield (%)
1	1	74
2	2	68
3	5	64
4	7	62
5	8	58
6	10	56

[a] Standard reaction conditions: aniline (1 mmol), benzyl alcohol (1.2 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg), *tert*-amyl alcohol/isopropanol (1.8/0.2 mL), Ar, microwave, 240°C, 1h.

To test the applicability of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$, the reaction was scaled up to 8 mmol of aniline, obtaining a 66% yield (Table 14, entry 1). In these experiments, a drastically reduced catalyst loading (1.9 mol% of Ni and Cu) was used and no TAA. [67] Subsequently, the model reaction was scaled further up to 32 mmol, with a similar yield of 62% (Table 14, entry 2).

Table 14 :Reaction of aniline with benzyl alcohol in the presence of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ on the gram scale.^[a]



Entry	Modification	Yield (%)	
		Imine	Amine
1	-	9	66
2	32 mmol scale ^[b]	2	62

[a] Reaction conditions: aniline (8 mmol), benzyl alcohol (10 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (75 mg, 1.9 mol% of Ni and Cu), *i*PrOH(0.8 mL) Ar, microwave, 250°C, 90 min. [b] Previous amounts scaled to 32 mmol of aniline.

Based on both Cu and Ni amounts, our turnover number was 18 for Table 12, entry 1, and our cumulated turnover number was 19 after the 6 recycling cycles in Table 11. This value surpasses that of Shi's NiCuFeO_x system reported earlier (11 TON, at 5.8 mol% Ni and 1.7 mol% Cu loadings). [67] Furthermore, it is worth noting that our catalyst proved to be active at a lower Cu/Ni loading than theirs (1.9 mol% for each), comparable to that of homogenous catalysts and without an additional base.

4.2.4 Post-reaction characterization

Samples of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ were subjected to 18 catalytic cycles. Their elemental analysis was done by ICP-MS after NPs digestion (Figure 37), and the values were found to be very close, with a minor decrease in Cu content from 19.2 mol% to 18.9 mol%. XRD followed by Rietveld refinement of the spent $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (Figure 38) confirmed that the spinel $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ structure was preserved during reaction. However, a second FCC phase of Cu(0) was also identified. The refinement showed a concentration

of 77.5 wt% of spinel and 22.5 wt% of Cu(0). Note that the (002) peak of Cu(0) is abnormally large and will be discussed further on.

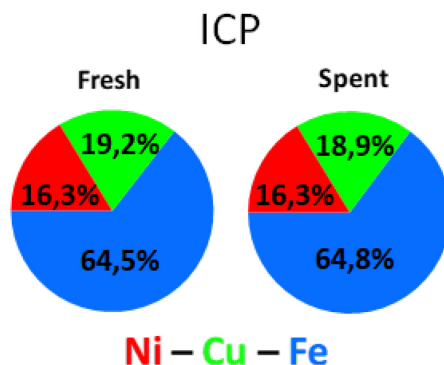


Figure 37 ICP-MS $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ NPs before and after reaction : molar ratios of Ni, Cu and Fe.

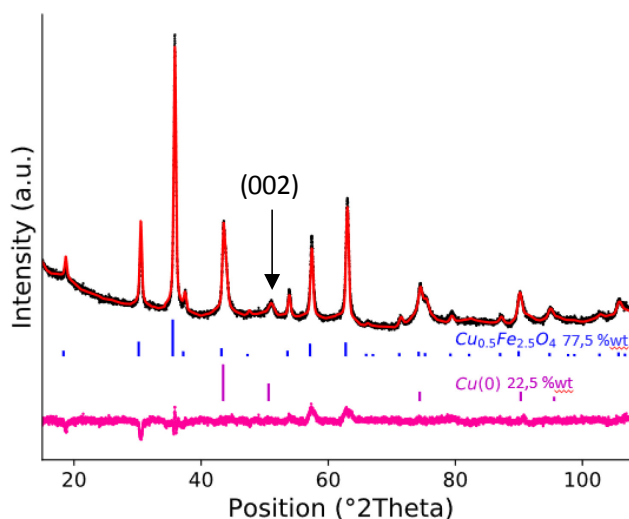


Figure 38 : XRD pattern of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ after 18 turnover cycles, Experimental pattern (black line), calculated pattern by Rietveld refinement (red line) and the difference plot (purple line). The stick pattern represents the reference pattern used for the Rietveld refinement.

STEM-HAADF micrographs of a representative region of the spent $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{Main}}$ catalyst after 20 turnover cycles are provided in Figure 39 a). Two distinct morphologies were observed on the spent catalysts: (i) large faceted NPs as darker particles (as seen in red box) and (ii) large, irregular shaped particles with brighter contrast (example marked by red arrow). Compared to fresh catalysts (Figure 32 a), it was noted that irregular

shaped agglomerates and the clusters were not found in the spent catalyst, while a new phase (ii) appeared. Large faceted NPs (i) featured a new, porous-like texture (red box) likely due to a chemical degradation.

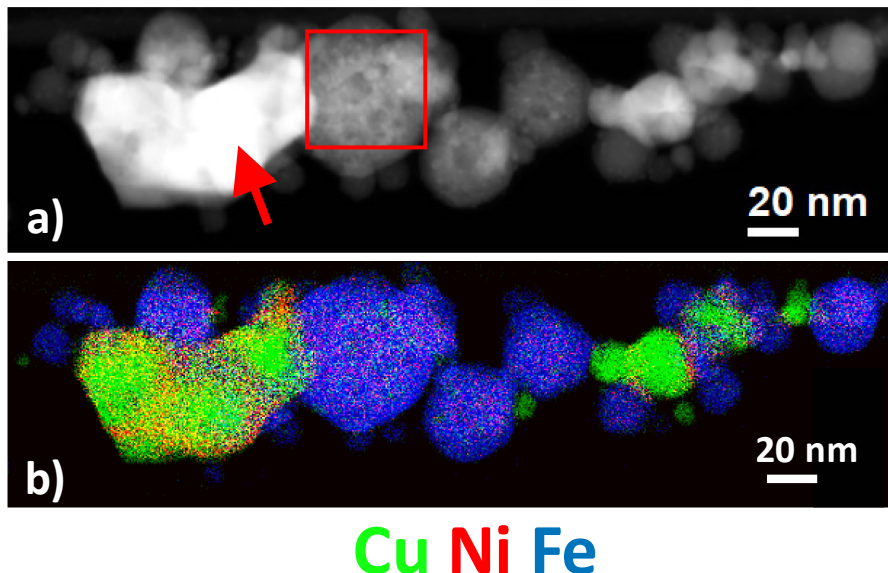


Figure 39 : a) STEM-HAADF map of a representative region of the spent $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4\text{MAIN}$. b) EELS elemental map of Cu (Red), Ni (Green), Fe (Blue) of the STEM-HAADF map shown in a)

The EELS elemental maps were produced in the same way as for fresh catalysts, by integrating the background subtracted signal of the Cu (red), Ni (green) and Fe (blue) $L_{2,3}$ edges (Figure 39 b). The EELS maps of the large faceted NPs show a uniform chemical distribution. As it was the case with the faceted NPs of the fresh catalyst, no chemical segregation was apparent in these particles. The chemical composition $\text{O}:(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cu})$ atomic ratio computed using the elemental EELS maps of the large faceted particles corresponds to the $(\text{Ni},\text{Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ oxides identified by XRD (Figure 38). The elemental EELS maps of the bright regions revealed the presence of a non-uniform (Ni,Cu)-rich mixture consistent with a brighter HAADF contrast related to the higher density and average Z of the metal compared to the oxide. The EELS fingerprints of each phase were produced the same way as for the fresh catalyst. A trivariate histogram (a) was produced from the elemental maps (Figure 39) and three phases were isolated: the oxides in the light blue circle, the Cu-rich phase in the green triangle and the Cu-Ni-rich phase in the red box.

(Figure 40 a) Note that, the oxide composition of the spent catalyst is shifted to Fe-rich composition compared to the oxide of the fresh catalyst (Figure 33). The difference is accounted for by the emergence of a Fe-poor metal phase in the spent catalyst (red box) with a concomitant oxygen loss. This is confirmed by the elemental quantification of the spent catalyst (Tableau 15: Oxide composition of the spent $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ calculated from the EELS reference spectrum.). The oxide composition in Fe of the oxide is increased at the expense of the Cu and Ni content.

Tableau 15: Oxide composition of the spent $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ calculated from the EELS reference spectrum.

<i>Phase</i>	EELS elementals content (%at)			
	Cu	Ni	Fe	O
Oxide	0.042	0.084	0.341	0.533
Cu-Ni	0.431	0.261	0.121	0.187
Cu-rich	0.812	0.067	0.024	0.097
Injected	0.071	0.071	0.286	0.571

From the regions isolated of the trivariate histogram, three reference spectra were produced (Figure 40 b – e) with the corresponding color code. The Cu $L_{2,3}$ edge (Figure 40 e) of the Cu-rich and the Ni-Cu regions exhibit a metallic signature. The Cu-rich zone is pure and contains trace amounts of O, Fe and Ni, which significantly reduces with the integration region of the trivariate histogram. O and Fe were not found in significant amount in the Ni-Cu phase. The shape of the Ni edge (L_3 to L_2 ratio) of the Cu-Ni phase supports the assignment to a metallic state. The reference spectra Figure 40 b – e) were used to fit the spectrum image, in which the background prior to the O K edge was removed. This routine produced maps representing the spatial distribution of the isolated phases (Figure 40 f). Several maps generated in the same way shows a tendency for the Ni-Cu regions to wrap around the Cu-rich zones.

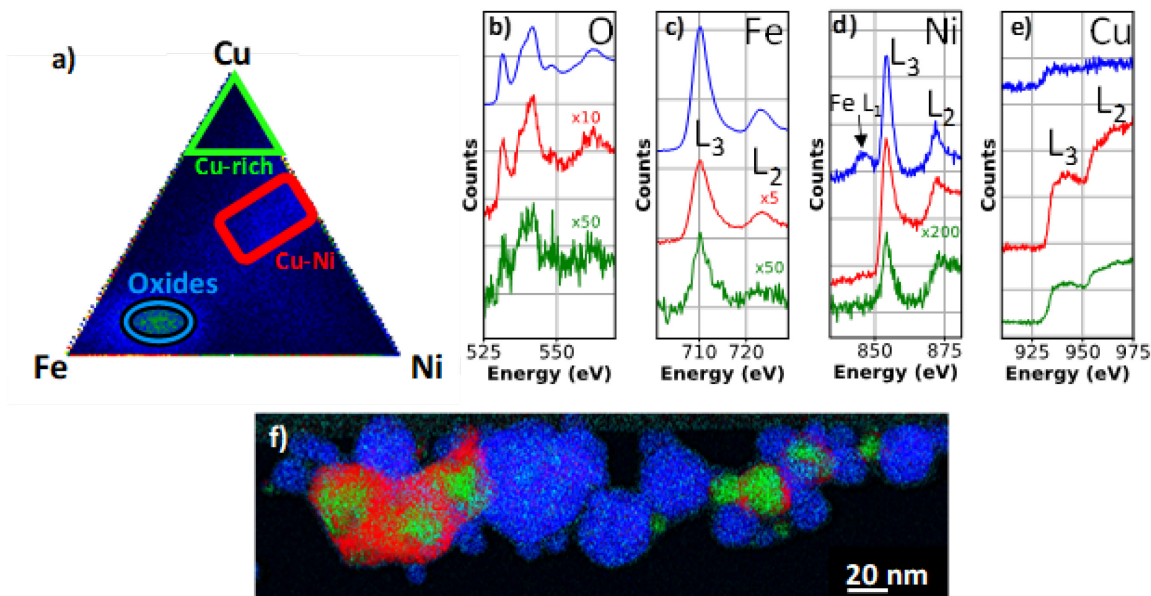


Figure 40 : a) Trivariate histogram made with the background-subtracted metal edges computed for each pixels of the EELS spectrum images of the spent $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$. EELS edges of b) O K c) Fe L_{2,3} d) Ni L_{2,3} e) Cu L_{2,3} of the reference spectra of the phases marked in the trivariate histogram: oxides phase (blue) and the Cu-rich phase (green) and the Ni-Cu rich phase (red) f) Fit-coefficient maps of the reference spectra of the oxides (blue), Cu-rich (green) and Ni-Cu rich (red) phases

This morphology offers an explanation to the abnormally large width of the (002) XRD peak of the previously assigned Cu metal phase (Figure 38). TEM analysis confirms the coexistence of a Ni-Cu (~1:1) FCC alloy in addition to pure Cu. A 1:1 Ni-Cu alloy has a 1.5% lattice mismatch, which translates to the addition of another (002) peak, 0.7° away from the Cu (002) peak. Both peaks are assigned to phases having a small crystallite size. Therefore, the overlap of two neighboring broad XRD peaks will naturally lead to the enlargement of that otherwise small XRD peak. Thus, the catalytic reaction conditions caused the disappearance of the Cu(0) clusters to form large Ni-Cu rich zones, as well as the extraction of the Cu and the Ni from the $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ NPs. It was already identified that Cu(0) species were essential for activity from the comparison of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ performances (*vide supra*). Based on this, the following deactivation mechanism of the catalyst is proposed (Figure 41). First, a fast Oswald ripening occur that change the Cu clusters into larger 20-30 nm Cu NPs. Concomitant to the Oswald ripening, Cu and Ni are extracted from the faceted oxides, which causes the

degradation of the crystal lattice, as seen by the porous-like texture (Figure 39 a). The Cu and Ni species that jointly act as hydrogen carrier in the “Borrowed hydrogen” process normally reduce the C=N by giving back the hydrogen atom. Notably, the presence of alcohol and *i*PrOH could act to reduce the ions to their metallic states. This side reaction makes the Cu and Ni atoms adsorbed on the existing Cu particles and form a layer of Ni-Cu alloy. Given that no significant leaching is observed, the loss of catalytic activity is thus ascribed to the gradual disappearance of the catalytically active phase of small Cu(0) NPs, in favor of larger particles, and ones covered with a Ni-Cu alloy coating

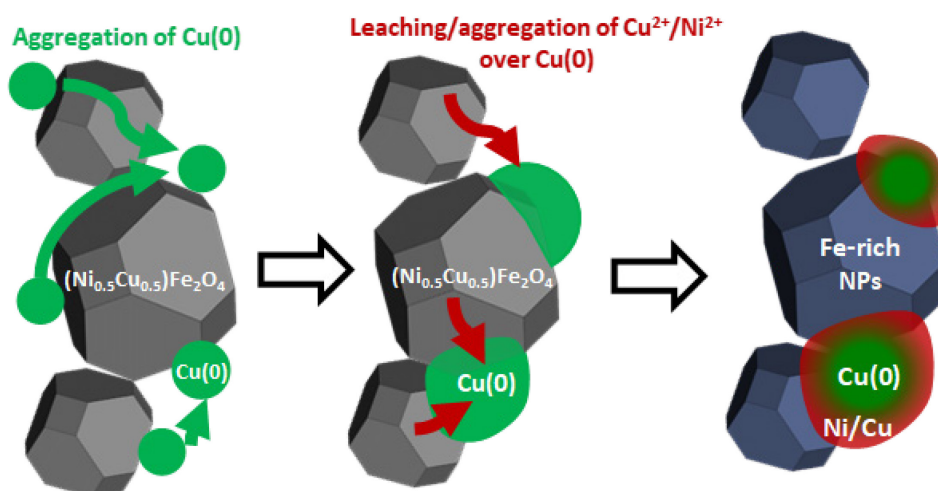


Figure 41 : Scheme of the deactivation of the catalyst.

4.2.5 Conclusions

A magnetically recyclable, heterogeneous and noble metal-free $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ catalyst was prepared by RF plasma induction. This technique allowed us to produce well-defined nanoparticles at a large scale (c.a. 15 g/h). Detailed analytical TEM characterization demonstrates that this technique produces faceted Cu,Ni ferrites NPs decorated by finely dispersed metal zero Cu clusters. The catalytic potential of these plasma made NPs for the base-free amination of alcohols was demonstrated. In our case, microwave heating allowed up to a 2.5-fold yield increase compared to oil bath heating, as well as a precise temperature/pressure control. The catalyst was shown to be highly

active and recyclable up to 6 times. The reaction was easily transposed to the 10 gram-scale, at loadings comparable to that of homogeneous catalyst (up to 2 mol%). Our best turnover (19) surpasses that of heterogeneous Ni/Cu catalysts reported previously. An extensive analysis of the active catalysts and the role of each metal in the reaction was also provided, thanks for details XRF, XPS, XRD and STEM-EELS analysis. The cause of the catalyst deactivation was then determined to be a loss in specific area due to Oswald ripening of the Cu clusters followed by the Cu and Ni migration from the spinel structure to form a Ni-Cu alloy on the existing Cu particles. Overall, it was showed that plasma induction is a potent tool for nanopowder synthesis, with potential application in organic reactions

4.2.6 Experimental Section

General procedure for catalyst preparation.

The plasma synthesis was conducted using a PL50 model (Tekna Plasma System Inc., 36 kW), connected to RF power supply (3 MHz, Lepel). The synthesis consisted in the coaxial injection of aqueous solution (0.65 mol/L) of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a 4/1/1 molar ratio with a carrier gas into an inductively coupled thermal plasma torch. Prior to injection, the reactor pressure was set to 180 torr. The precursor solution was pumped into a water-cooled gas atomization probe using a peristaltic pump at 5 ml/min. The gases were injected at a controlled rate of 62 slpm of O_2 and 5.5 slpm for Ar for the sheath gas, and 10 slpm Ar for the carrier gas. As NPs accumulated on the filters, the pressure increased to 330 torr inside the reactor. After 3 hours 20 min of reaction, the powder was collected separately in the main chamber and auxiliary chamber.

The catalyst characterization was conducted using transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray fluorescence (XRF).

Transmission electron microscopy

NPs were dispersed in EtOH and sonicated. One drop of the NPs EtOH suspension was deposited onto a 200 mesh holey carbon-coated Cu grid and left to dry. The sample was then plasma cleaned at 50 W for 3 minutes. HAADF-STEM images were acquired on a FEI Titan 80-300 equipped with an XFEG source at 200 keV. EELS-STEM were acquired with a Gatan 966 Imge Filter with a convergence angle of 19.1 mrad and a collection angle of 55 mrad.

The elemental quantification of the O, Fe, Ni, Cu content of the oxide reference phase was carried out using the EELS cross-sections calculated from CuO, Fe₃O₄ and nickel ferrite standards. [75] Care was taken to position the background window for the extrapolation that avoided the Fe L1 edge (black arrow Figure 5 d). For the TEM images in the SI, samples were deposited on 400 mesh carbon-coated (Lacey) copper grids supplied by Electron Microscopy Sciences. The TEM analyses were performed on the Philips CM200 200 kV TEM, equipped with a AMT XR40B CCD Camera and EDAX Genesis EDS Analysis System.

X-ray fluorescence

X-ray fluorescence analysis was performed using an AXIOS Advanced apparatus by PANalytical. XRF sample first treated with a “loss on ignition” at 1050°C for 3-4 h step to remove any potential water or organic contamination. Beads were prepared by fusing 0.1000 g of a sample into 0.6 g of a 49.75% Li₂B₄O₇, 49.75% LiBO₂ and 0.5% LiBr mixture with a THEBEE fluxor from Claisse. Fused beads of WROXI standards from PANalytical were also prepared with the same procedure to create a calibration curve for many oxides (Na, Mg, Al, Si, O, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Zr, Ba, Hf and Pb). Calibration curves were prepared using various concentration and compositions to improve the confidence level and the sensitivity of the technique and to minimize matrix effect.

X-ray diffraction

X-ray diffraction analysis was performed on a X'Pert PRO Multipurpose Diffractometer from PANalytical with the Bragg-Brentano geometry and an PIXel1D detector. XRD patterns were collected over a 2θ range of 15° to 108° with a step size of 0.0131° and 2.2 s/step. To remove the fluorescence, the low level of the pulse-height discrimination was raised to 43%.

Rietveld refinement was performed with the PANalytical software HighScore Plus (V3.0.5) using pseudo voigt functions. Theoretical X-ray diffraction patterns were modeled with the phases $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, CuO , and $\text{Cu}(0)$ based on the JCPDF files 04-001-9115, 04-007-1375 and 04-009-2090 from the International Centre for Diffraction Data (ICDD) database. Here, since both CuFe_2O_4 and NiFe_2O_4 adopt an inverse spinel structure, it was considered that every tetrahedral site was occupied with Fe, and that every octahedral site was occupied with a mixture Fe, Cu and Ni. Due to their similar scattering strength, no improvement in the goodness of fit (GOF) was observed when the atomic fraction of Cu, Ni and Fe was changed in the octahedral sites of the spinel and was therefore fixed to the stoichiometry of $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$. A significant improvement of the fit was observed when the unit cell parameter and the oxygen displacement (u parameter) were allowed. The scale factor, the unit cell (a0), the Caglioti parameters and the zero shift were refined as shown in Table S1-2 in the supporting information.

All reactants were purchased from Sigma Aldrich and used as received. When relevant, anilines were purified from their oxidation contamination product by vacuum distillation, and stored under argon in a freezer. Unless noted, all catalytic tests were conducted in a Monowave 400 microwave reactor (Anton-Paar), with the glassware (glass or silicon carbide vials) supplied by the vendor.

General procedure for alcohol amination.

In a typical experiment, the amine (1 mmol), alcohol (1.2 mmol), $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ (50 mg, 10 mol% Cu and 10 mol% Ni) and the solvent (tert-amyl alcohol (1.8 mL) and isopropanol (0.2 mL)) were added to a 5 mL microwave vial equipped with a magnetic stirrer. The vial was purged with Ar for 15 minutes, sealed with a cap and reacted under microwave at 240°C for 60 min, then cooled to RT. Acetone (5 mL) was added to disperse the liquid mixture, which was separated from the catalyst using a strong external magnet. The operation was repeated 3 times, then the mixture was filtered through a pad of Celite. The crude reaction mixture was concentrated in vacuo, and analyzed by NMR, using diphenylmethane as an internal standard.

4.2.7 Acknowledgements

We thank the Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Foundation for Innovation (CFI), the Canada Research Chairs (CRC), the Fonds de Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT), the Center for Green Chemistry and Catalysis (CGCC), and McGill University for their financial support. We also thank David Liu from McGill University for his precious help in TEM imaging, as well as Andrew Golsztajn for the ICP measurements. We would like to thank also Natalie Hamada and Andreas Korinek from the Canadian Center for Electron Microscopy for the STEM-EELS images and Stephan Gutierrez, Sonia Blais, Carl Saint-Louis and Charles Bertrand from the Centre de caractérisation des matériaux (CCM) of the University of Sherbrooke for their help in the acquisition of the characterization data.

Keywords: Base metal • Alcohol amination • Plasma • Microwave • Magnetic nanoparticles

Plasma-made $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles for alcohol amination under microwave heating- Supporting information

Alain You Li^{[a] †} and Nicolas Dumaresq^{[b] †}, Andréanne Segalla^[a], Nadi Braïdy^{[b]*} and Audrey Moores^[†]

TEM images of $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$

It is known from our previous study[13,14] that a morphology difference is observed between the powder from the main reactor and the auxiliary reactor: NPs from the auxiliary reactor are 30-70 nm truncated octahedrons NPs with their (111) and (100) facets exposed, consistent with the equilibrium Wulff shape of FCC spinel crystals. Those particles were also observed in $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ (Figure S1) and correspond to the spinel phase identified by XRD (Figure 3 b).

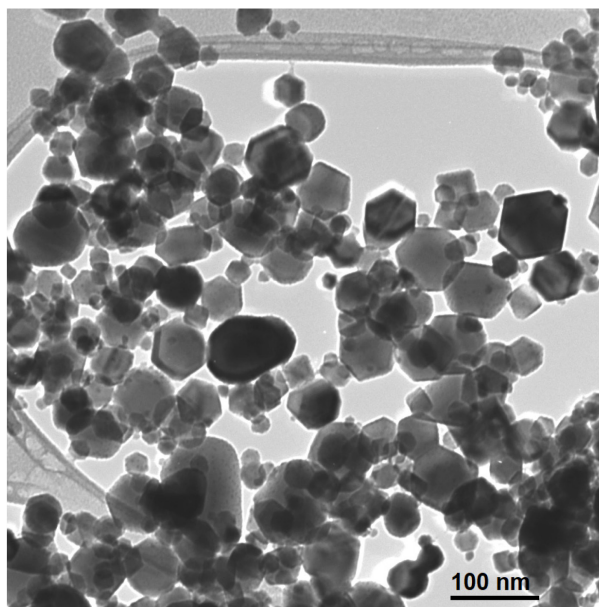


Figure S1 : TEM micrographs of the $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ showing only faceted nanoparticles.

Rietveld refinement parameters

Table S1. Crystallographic parameters calculated by Rietveld refinement for the fresh $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$, the fresh $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ and the spent $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$

Sample	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$	$(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$	
	Fresh	Fresh	Spent	
R_{wp}	2.09	2.58	1.99	
R_{exp}	1.64	1.65	2.17	
GOF	1.63	2.42	2.34	
Phase (s)	$\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$\text{Cu}(0)$
%Phase (at %)	100	100	86.1	13.9
Scale factor ($\times 10^{-4}$)	6.08	6.09	1.75	26.6
a_0 (Å)	8.3524(7)	8.3629(5)	8.389	2.607
U	0.0892(8)	0.0718(1)	0.243	5.85
W	0.0615(1)	0.0606(9)	0.138	0.01
u	0.2478(9)	0.2483(4)	0.2467(3)	NA
Average Crystallite size (Å)	388.9	392.0	243.6	107.7

X-ray photoelectron spectroscopy – surface analysis.

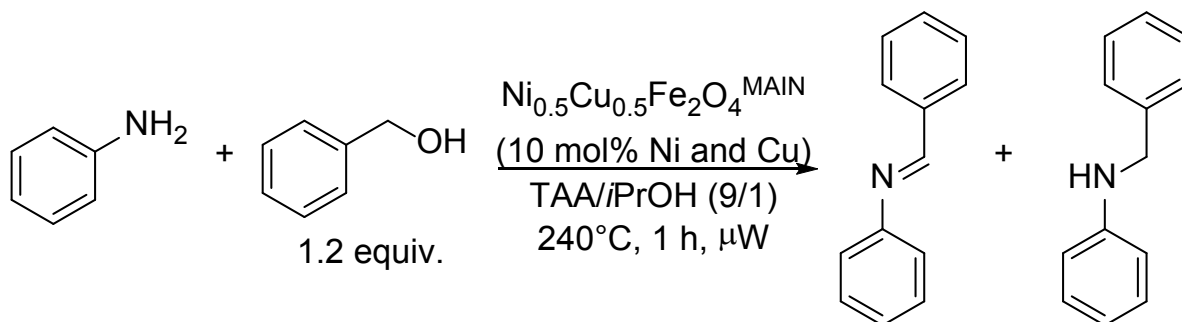
XPS analysis of the samples was conducted to confirm the surface composition of the samples (Table S2). The Cu content of the samples were consistently higher than the injected fraction of 16.7%: 42.2% and 24.8% for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ respectively. Lower Ni fraction than the expected (16.7%) was also found: 6.2% and 7.9% for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ and $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{AUX}}$ respectively. Overall, this is consistent with the presence of Cu(0) clusters in $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4^{\text{MAIN}}$ along with the well-faceted $(\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ NPs observed by TEM. After reaction, the Cu content decreased from 42.2% to 11.7% while the Ni amount increased from 6.2% to 10.1%, consistent again with the Cu/Ni core/shell aggregation mechanism proposed in the main text.

Table S2. XPS analysis of (Ni_{0.5}Cu_{0.5})Fe₂O₄ NPs: molar ratios of Ni, Cu and Fe.

Sample	Cu	Ni	Fe
(Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN}	42.2%	6.2%	51.6%
(Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{AUX}	24.8%	7.9%	67.2%
(Ni _{0.5} Cu _{0.5})Fe ₂ O ₄ ^{MAIN} (after reaction)	11.7%	10.1%	78.1%
Injected fraction	16.7%	16.7%	66.7%

Microwave heating.

The temperature and pressure versus time profiles were taken for the model reaction (Scheme S1). The reaction beginning time (at the 2:36 mark) is defined as when the temperature of the mixture reaches 240°C (Chart S1). Pressure reached 20.5 bar at the beginning of the reaction, then increased over 1 h to 26 bar (Chart S2). The pressure build-up over the reaction comes from the H₂O generated by imine condensation (s).



Scheme S1. Model reaction.

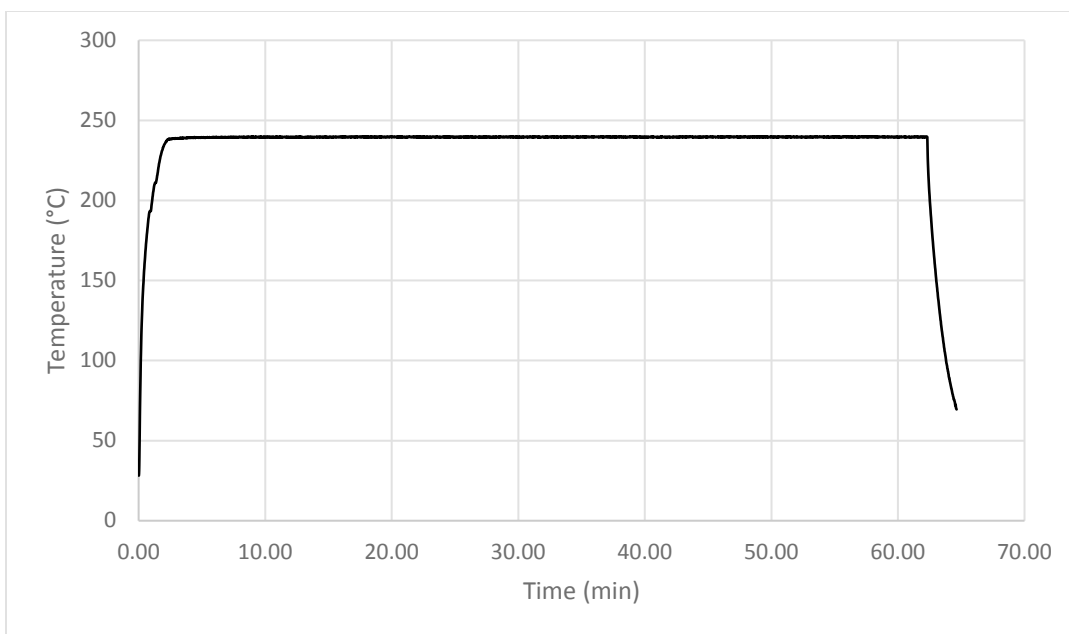


Chart S1. Temperature versus time profile for the model reaction under microwave.

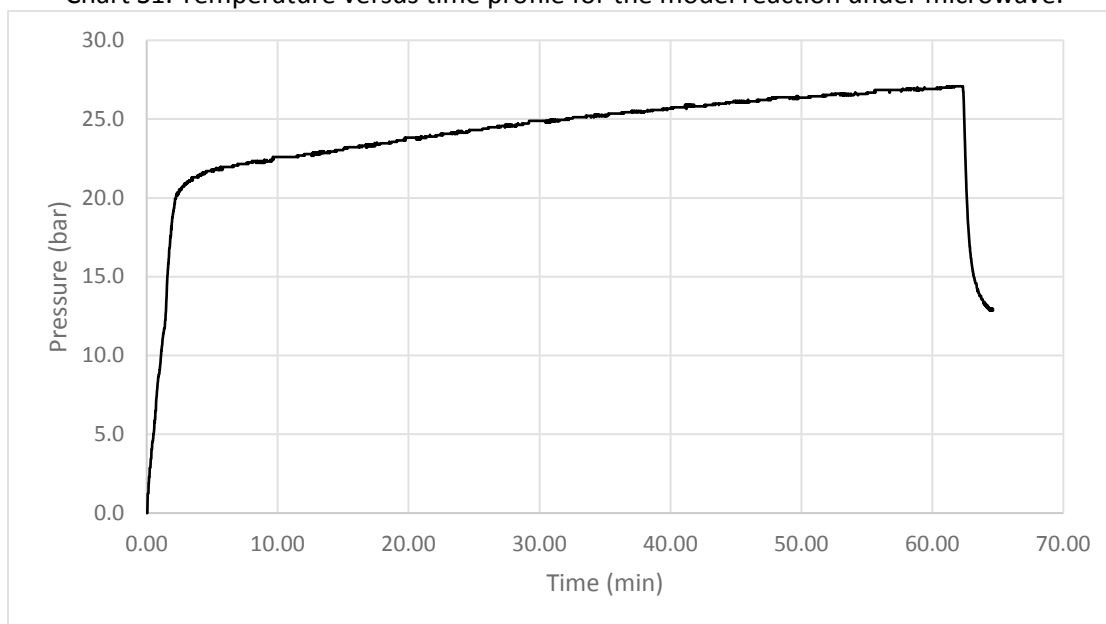


Chart S2. Pressure versus time profile for the model reaction under microwave.

5 CONCLUSION

Dans le cadre de cette maîtrise, la synthèse plasma RF de nanoparticules de ferrite de métaux mixtes fut explorée. Les travaux ont débuté lors d'un stage dans le laboratoire du Pr Braidy en faisant une série de synthèses plasma de ferrites MFe_2O_4 [$M = Co, CoMn, Cu, CuZn, CuNi, Zn$] qui ont toutes été caractérisées par DRX, TEM et XRF. Suite à ces travaux préliminaires, deux systèmes : Cu-Fe-O et $Cu_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$, ont été sélectionnés.

Pour le système Cu-Fe-O, une étude de la variation du ratio molaire Cu/Fe dans la solution précurseur injectée dans le plasma fut effectuée. Au total, 5 différents ratios de Cu/Fe ont été injectés dans le plasma pour former différentes nanoparticules. Une caractérisation de pointe a par la suite été effectuée sur les poudres par XRF, DRX et STEM-EELS. Une différence de composition entre les poudres provenant du réacteur principal et du réacteur auxiliaire fut en premier lieu détectée par XRF. Cette différence n'avait pas été préalablement observée pour la synthèse du $NiFe_2O_4$. L'analyse DRX a ensuite révélé la formation de la phase attendue spinelle cubique $Cu_xFe_{3-x}O_4$ dans tous les échantillons. Pour les échantillons $Cu_{0.429}^{Aux}$, $Cu_{0.5}^{Aux}$, Cu_1^{Aux} et Cu_4^{Aux} la phase CuO fut aussi détectée par DRX ce qui était prédit par la thermodynamique. Cependant, une troisième phase spinelle tétragonale non attendue qui est normalement stable à basse température a été détectée dans les échantillons $Cu_{0.429}^{Aux}$, $Cu_{0.5}^{Aux}$, Cu_1^{Aux} et Cu_4^{Aux} . La détection de cette phase est expliquée par la présence de défauts cristallins dans la structure spinelle cubique menant à sa formation à l'intérieur des particules.

Les images STEM-HAADF ont permis d'identifier deux morphologies présentes dans les échantillons. À l'aide d'une analyse multivariée des spectres EELS, ces morphologies ont pu être associées au spinelle $CuFe_2O_4$ ainsi qu'à une couche de CuO et de Cu (0) se formant à la surface du spinelle. La formation systématique de cette couche est expliquée avec l'hypothèse suivante. Dans le plasma, la température très élevée permet de former une ferrite de cuivre à haute concentration en cuivre. Ensuite, lors du refroidissement de

la particule, la solubilité du cuivre dans le spinelle diminue, ce qui force celui-ci à sortir de la structure cristalline et à s'agglomérer à la surface sous forme liquide. Ce liquide passe ensuite à l'état solide pour former d'abord le CuO puis les nanogouttelettes restantes vont former le Cu (0). Il a donc été démontré dans ce projet qu'il est possible de former des nanoparticules de ferrites de cuivre ayant à leur surface du cuivre métallique pouvant être actif en catalyse. Ces travaux sont donc les premiers à rapporter la synthèse de ce type de particules par plasma et les résultats de ce projet feront l'objet de l'écriture d'un papier prochainement.

Parallèlement au projet Cu-Fe-O, un deuxième projet a été effectué en collaboration avec le Dr. Alain Li du laboratoire du Pr. Moores. Pour ce projet, j'ai effectué la synthèse plasma et la caractérisation de nanoparticules $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ avant et après réaction. Dr Li a travaillé sur l'étude du potentiel catalytique de la poudre pour la réaction d'amination d'alcool. Les résultats en catalyse ont été concluants avec les poudres provenant du réacteur principal. L'étude a donc été concentrée sur ces poudres. L'analyse XRF a démontré la même différence de concentration en cuivre entre les deux réacteurs que la série Cu-Fe-O. La DRX révèle la présence unique du spinelle cubique $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Trois morphologies de particules ont été identifiées par STEM-HAADF, soit de larges particules facettées, de petits agglomérats de particules ainsi que des petites boules de 2-3 nm. L'analyse multivariée des spectres EELS a démontré que les particules facettées et les agglomérats sont de phase spinelle, alors que les petites particules de 2-3 nm sont en fait du cuivre métallique déposé à la surface des particules.

Les particules ont démontré un rendement catalytique intéressant pour l'amination d'alcool avec plusieurs substrats et peuvent être réutilisées jusqu'à 6 fois avant de perdre du rendement. La caractérisation après réaction démontre deux changements qui causeraient la désactivation des nanoparticules. Premièrement, les petites particules de cuivre métallique s'agglomèrent pour former de grandes plaques de cuivre métallique à la surface du spinelle. Ensuite, le Cu et le Ni quitte la structure cristalline pour déposer un

alliage Cu-Ni autour du cuivre métallique. Les résultats de ce projet ont été publiés dans un article du journal dans ChemCatChem.

La synthèse d'une autre série $\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$ a également été faite et les particules se sont avérées être efficaces pour l'« Oxygen reduction reaction ». Une collaboration avec Ana Tavares de l'INRS semble s'orienter vers la publication de l'utilisation de ces poudres pour des applications en électrochimie.

5.1 Travaux à explorer

Suite aux résultats intéressants du système Cu-Fe-O, il serait intéressant d'explorer le potentiel catalytique des nanoparticules synthétisées. Les tests préliminaires pour la réaction de cycloaddition [1,3] de Huisgens ont démontré des résultats prometteurs, malgré les difficultés de séparation produit/catalyseur. De plus, vu les résultats concluants avec le système $(\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$, il est suggéré aussi d'accorder plus d'importance aux particules provenant du réacteur principal pour les différentes compositions spinelles qui ont été synthétisées. Comme mentionné dans le chapitre 3, il faudrait aussi étudier la formation de nanoparticules de cuivre à la surface afin d'expliquer pourquoi nous retrouvons du cuivre métallique.

Dans les travaux préliminaires à ce projet, la synthèse du ZnFe_2O_4 a aussi été effectuée. Ces matériaux semblent avoir du potentiel pour être utilisés comme cathode dans les batteries au Mg. [128] Puisque la synthèse conventionnelle de ces particules se fait aussi par des techniques de co-précipitation et de sol-gel, une étude plus approfondie de la synthèse de ce système par plasma RF pourrait être intéressante.

Il serait aussi très intéressant d'explorer la possibilité de faire la synthèse plasma de différente structure spinelle autre que les ferrites. Beaucoup d'études se font sur les spinelles de cobalt et de manganèse pour leur propriété électrochimique et leur utilisation dans les électrodes de batteries au lithium.

ANNEXES A

Analyse EELS des échantillons de la série Cu-Fe-O

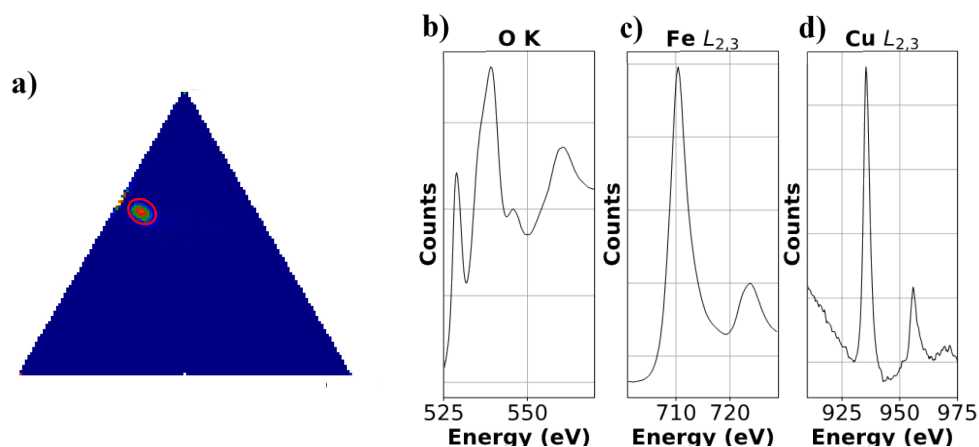


Figure A 1 : a) Histogramme tri-varié des intensités relatives en Cu, Fe et O pour $\text{Cu}_{0.2}^{\text{Aux}}$. Seuil EELS de b) O K c) Fe L_{2,3} d) Cu L_{2,3} du spectre de référence (cercle rouge)

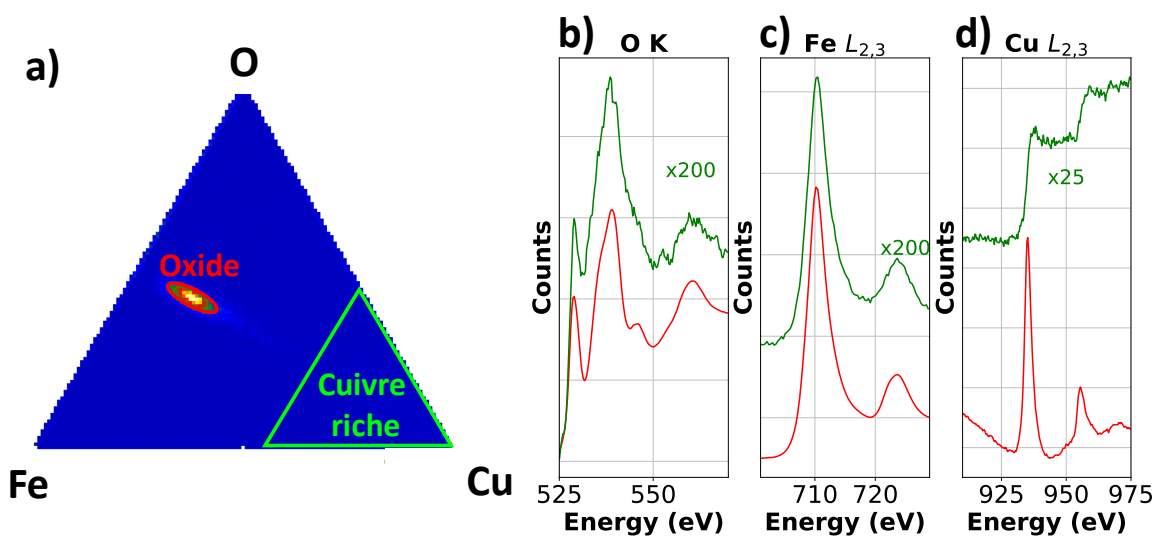


Figure A 2 : a) Histogramme tri-varié des intensités relatives en Cu, Fe et O pour $\text{Cu}_{0.5}^{\text{Aux}}$. Seuil EELS de b) O K c) Fe L_{2,3} d) Cu L_{2,3} des spectres de référence de l'oxyde (rouge) et de la zone cuivre riche (vert)

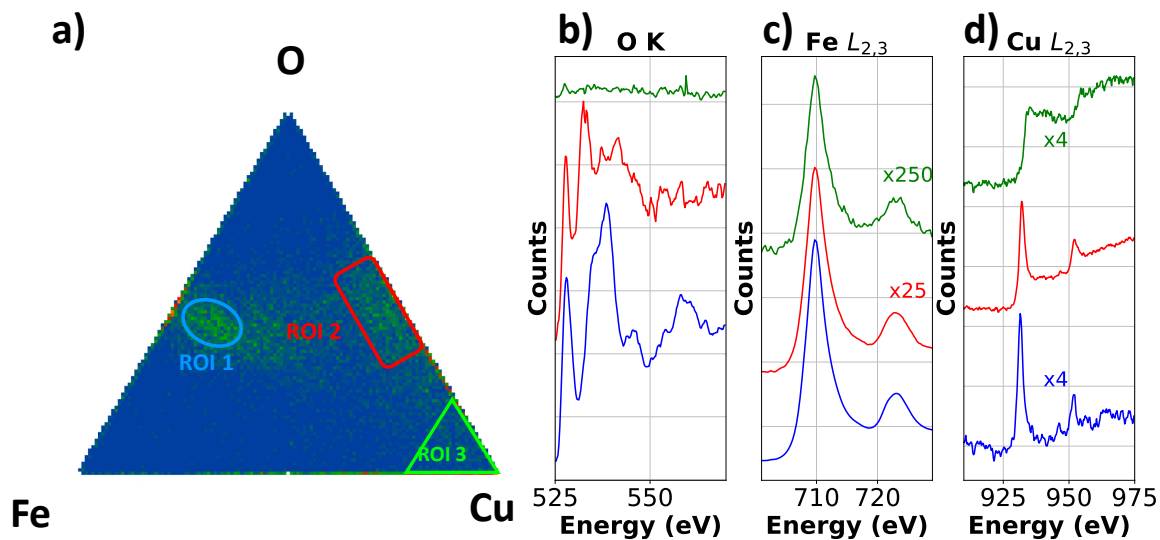


Figure A 3 : a) Histogramme tri-varié des intensités relatives en Cu, Fe et O pour Cu_1^{Aux} . Seuil EELS de b) O K c) Fe L_{2,3} d) Cu L_{2,3} des spectres de référence de l'oxyde (bleu), de la zone riche en cuivre (vert) et la zone CuO (rouge)

Distribution de taille des échantillons de la série Cu-Fe-O

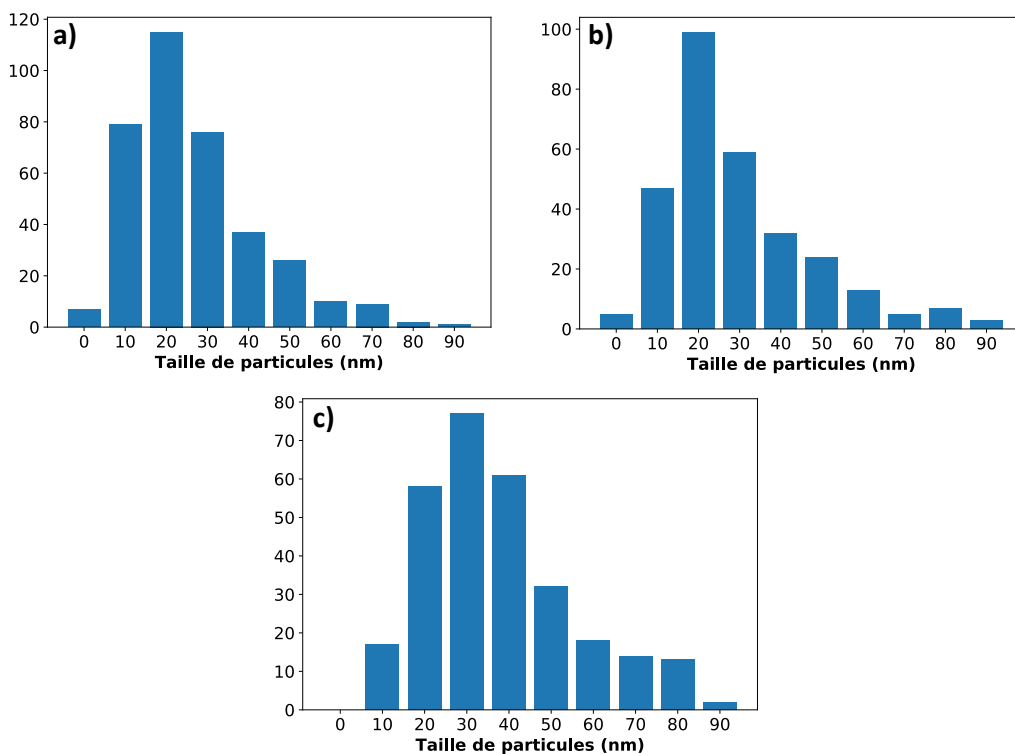


Figure A 4 : Distribution de taille de particules pour les échantillons a) $\text{Cu}_{0.2}$ b) $\text{Cu}_{0.5}$ c) Cu_4

échantillons $\text{Cu}_{0.5}$, $\text{Cu}_{0.429}$, $\text{Cu}_{0.5}$, Cu_1 et Cu_4

Sample	Cu _{0.2}	Cu _{0.429}	Cu _{0.5}	Cu ₁	Cu ₄
R _{np}	2.95	2.89	3.00	2.68	2.47
R _{np}	2.16	1.58	1.69	1.37	1.09
GOF	1.86	3.34	3.15	3.82	5.14
Phase (s)	Cu _{0.3} Fe _{2.5} O ₄ - Cubique	CuFe ₂ O ₄ - Tétraédrique	Cu _{0.3} Fe _{2.5} O ₄ - Cubique	Cu _{0.3} Fe _{2.5} O ₄ - Cubique	Cu _{0.3} Fe _{2.5} O ₄ - Cubique
%Phase (at %)	100	33	63	34	20
Scale factor (x10 ⁻⁴)	4.17	8.51	3.02	2.71	1.24
a ₀ (Å)	8.3574(4)	a: 5.8414(3) c: 8.5771(6)	a: 5.8588(2) b: 3.4057(0) c: 8.5500(1)	a: 5.8508(3) b: 3.4000(2) c: 8.5693(6)	a: 4.7122(1) b: 3.4078(5) c: 5.1290(2)
U	0.0534	0.179	0.165	0.537	0.6994
W	0.0345	0.0758	0.1751	0.1232	0.2
u	0.2480	N/A	0.2462	0.2410	0.2506
Average Crystallite size (Å)	563.0	256.7	217.3	262.3	202.5
		-	1033	143.2	-
					307.6

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] J. Hagen, *Industrial Catalysis : A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Incorporated, Berlin, GERMANY, 2015. <http://ebookcentral.proquest.com/lib/mcgill/detail.action?docID=4183127>.
- [2] S. Shylesh, V. Schünemann, W.R. Thiel, Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 3428–3459. doi:10.1002/anie.200905684.
- [3] Y. Li, J. Shen, Y. Hu, S. Qiu, G. Min, Z. Song, Z. Sun, C. Li, General Flame Approach to Chainlike MFe_2O_4 Spinel ($M = Cu, Ni, Co, Zn$) Nanoaggregates for Reduction of Nitroaromatic Compounds, (n.d.). doi:10.1021/acs.iecr.5b02090.
- [4] D. Guin, B. Baruwati, S. V. Manorama, A simple chemical synthesis of nanocrystalline AFe_2O_4 ($A=Fe, Ni, Zn$): An efficient catalyst for selective oxidation of styrene, *J. Mol. Catal. A Chem.* 242 (2005) 26–31. doi:10.1016/j.molcata.2005.07.021.
- [5] C. Trevisanut, O. Vozniuk, M. Mari, S.Y.A. Urrea, C. Lorentz, J.M.M. Millet, F. Cavani, The Chemical-Loop Reforming of Alcohols on Spinel-Type Mixed Oxides: Comparing Ni, Co, and Fe Ferrite vs Magnetite Performances, 59 (2016) 1600–1613. doi:10.1007/s11244-016-0681-0.
- [6] M. Bomio, P. Lavela, J.L. Tirado, Electrochemical evaluation of $CuFe_2O_4$ samples obtained by sol–gel methods used as anodes in lithium batteries, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 729–737. doi:10.1007/s10008-007-0420-3.
- [7] P. Lavela, J.L. Tirado, $CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ synthesized by sol–gel procedures for their use as anode materials for Li ion batteries, *J. Power Sources.* 172 (2007) 379–387. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.07.055.
- [8] E. Agouriane, B. Rabi, A. Essoumhi, A. Razouk, M. Sahlaoui, B.F.O. Costa, M. Sajieddine, Structural and magnetic properties of $CuFe_2O_4$ ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2016) 4116–4120. https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7_N11/440-JMES-2641-Agouriane.pdf (accessed November 27, 2018).
- [9] D. Ois, C. Uaeanaigh, R. Baghi, L.J. Hope-Weeks, Sol–gel synthesis of a series of first row d-block ferrites via the epoxide addition method, (n.d.). doi:10.1039/c6ra05831k.
- [10] *,†,‡ Vladimir Šepelák, † Ingo Bergmann, § Armin Feldhoff, § Paul Heitjans, Frank Krumeich, † Dirk Menzel, † Fred J. Litterst, # and Stewart J. Campbell, K.D. Becker†, Nanocrystalline Nickel Ferrite, $NiFe_2O_4$: Mechanosynthesis, Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Magnetic Behavior, (2007). doi:10.1021/JP067620S.
- [11] E. Manova, T. Tsoncheva, D. Paneva, M. Popova, N. Velinov, B. Kunev, K. Tenchev, I. Mitov, Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1153–1158. doi:10.1016/J.JSSC.2011.03.035.
- [12] S. Dey, R. Gomes, R. Mondal, S.K. Dey, P. Dasgupta, A. Poddar, V.R. Reddy, A. Bhaumik, S. Kumar, Stable room temperature magnetic ordering and excellent catalytic activity of mechanically activated high surface area nanosized $Ni_{0.45}Zn_{0.55}Fe_2O_4$, (n.d.). doi:10.1039/c5ra14773e.
- [13] S. Bastien, N. Braid, Controlled synthesis of nickel ferrite nanocrystals with tunable properties using a novel induction thermal plasma method, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 214304. doi:10.1063/1.4837577.
- [14] S. Bastien, C. Ricolleau, N. Braid, Nano-Architecture of Facetted $NiFe_2O_4/(Ni,Fe)O$ Particles Produced by Induction Plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.* 36 (2016) 1349–1362. doi:10.1007/s11090-016-9730-5.
- [15] S. Bastien, N. Braid, Reduction and Oxidation Behavior of $Ni_xFe_{3-x}O_{4-δ}$ Spinel Probed by Reactive in Situ XRD, (2018). doi:10.1021/acs.jpcc.7b10966.
- [16] A. Goyal, S. Kapoor, P. Samuel, V. Kumar, S. Singhal, Facile protocol for reduction of nitroarenes using magnetically recoverable $Co_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ ($M = \frac{1}{4}Co, Ni, Cu$ and Zn) ferrite nanocatalysts, (n.d.). doi:10.1039/c5ra07190a.
- [17] A. Goyal, S. Bansal, S. Singhal, Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe_2O_4 ($M = Ni, Cu, Zn$) nano ferrites, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 4895–4908. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.01.050.
- [18] N.. Grimes, The spinels: versatile materials, *Phys. Technol.* 6 (1975) 22–27. doi:10.1088/0305-4624/6/1/I02.
- [19] N. Wang, H. Xu, L. Chen, X. Gu, J. Yang, Y. Qian, A general approach for MFe_2O_4 ($M = Zn, Co, Ni$) nanorods and their high performance as anode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources.* 247 (2014) 163–169. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.109.
- [20] P.L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon, J.-M. Tarascon, High rate capabilities Fe_3O_4 -based Cu nano-architected electrodes for lithium-ion battery applications, *Nat. Mater.* 5 (2006) 567–573.

- doi:10.1038/nmat1672.
- [21] D.K. Kim, P. Muralidharan, H.-W. Lee, R. Ruffo, Y. Yang, C.K. Chan, H. Peng, R.A. Huggins, Y. Cui, Spinel LiMn_2O_4 Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes, *Nano Lett.* 8 (2008) 3948–3952. doi:10.1021/nl8024328.
 - [22] D.H.K. Reddy, Y.-S. Yun, Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?, *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 90–111. doi:10.1016/j.ccr.2016.01.012.
 - [23] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, Structure of Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 3279–3292. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.
 - [24] E.J.W. Verwey, E.L. Heilmann, Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures 1. Cation Arrangement in Spinel, *J. Chem. Phys. Electron. Conduct. J. Chem. Phys. Superparamagnetism J. Appl. Phys. Spinel J. Appl. Phys. J. Appl. Phys. J. Chem. Phys.* 15 (1947) 1091–120. doi:10.1063/1.1747852.
 - [25] S. Bastien, Nanopoudres de ferrite de nickel produites par plasma inductif et analyse in situ de leur comportement thermochimique, Université de Sherbrooke, 2017. doi:http://hdl.handle.net/11143/10973.
 - [26] V.A. Zhuravlev, R. V. Minin, V.I. Itin, I.Y. Lilenko, Structural parameters and magnetic properties of copper ferrite nanopowders obtained by the sol-gel combustion, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 705–712. doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.069.
 - [27] I. Ibrahim, I.O. Ali, T.M. Salama, A.A. Bahgat, M.M. Mohamed, Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 389–402. doi:10.1016/j.apcatb.2015.08.005.
 - [28] A. Goyal, S. Bansal, P. Samuel, V. Kumar, S. Singhal, $\text{CoMn}_0.2\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ ferrite nanoparticles engineered by sol-gel technology: an expert and versatile catalyst for the reduction of nitroaromatic compounds, (n.d.). doi:10.1039/c4ta03900a.
 - [29] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan, Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) 1838–1842. doi:10.1016/j.jmmm.2008.11.098.
 - [30] T. Boobalan, S. Pavithradevi, N. Suriyanarayanan, M. Manivel Raja, E. Ranjith Kumar, Preparation and characterization of polyol assisted ultrafine Cu-Ni-Mg-Ca mixed ferrite via co-precipitation method, *J. Magn. Magn. Mater.* 428 (2017) 382–389. doi:10.1016/j.jmmm.2016.12.124.
 - [31] T. Boobalan, S. Pavithradevi, N. Suriyanarayanan, M. Manivel Raja, E. Ranjith Kumar, Preparation and characterization of polyol assisted ultrafine Cu-Ni-Mg-Ca mixed ferrite via co-precipitation method, (2017). doi:10.1016/j.jmmm.2016.12.124.
 - [32] B.I. Kharisov, H.V.R. Dias, O. V Kharissova, Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis, *Arab. J. Chem.* (2014). doi:10.1016/j.arabjc.2014.10.049.
 - [33] D. Vollath, Plasma synthesis of nanopowders, *J. Nanoparticle Res.* 10 (2008) 39–57. doi:10.1007/s11051-008-9427-7.
 - [34] I. Mohai, J. Szépvölgyi, I. Bertóti, M. Mohai, J. Gubicza, T. Ungár, Thermal plasma synthesis of zinc ferrite nanopowders, *Solid State Ionics.* 141 (2001) 163–168. doi:10.1016/S0167-2738(01)00770-6.
 - [35] I. Mohai, L. Gál, J. Szépvölgyi, J. Gubicza, Z. Farkas, Synthesis of nanosized zinc ferrites from liquid precursors in RF thermal plasma reactor, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 941–945. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.128.
 - [36] A.B. Nawale, N.S. Kanhe, S.A. Raut, S. V. Bhoraskar, A.K. Das, V.L. Mathe, Investigation of structural, optical and magnetic properties of thermal plasma synthesized Ni-Co spinel ferrite nanoparticles, 43 (2017) 6637–6647. doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.022.
 - [37] A.B. Nawale, N.S. Kanhe, K.R. Patil, V.R. Reddy, A. Gupta, B.B. Kale, S. V Bhoraskar, V.L. Mathe, A.K. Das, Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 synthesized by thermal plasma in large scale, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 586–595. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.10.007.
 - [38] M.N. Moura, R.V. Barrada, J.R. Almeida, T.F.M. Moreira, M.A. Schettino, J.C.C. Freitas, S.A.D. Ferreira, M.F.F. Lelis, M.B.J.G. Freitas, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of nanostructured CoFe_2O_4 recycled from spent Li-ion batteries, *Chemosphere.* 182 (2017) 339–347. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.05.036.
 - [39] L. Jia, F. Gitzhofer, Nano-Particle Sizing in a Thermal Plasma Synthesis Reactor, *Plasma Chem. Plasma Process.* 29 (2009) 497–513. doi:10.1007/s11090-009-9196-9.
 - [40] D. Shishin, T. Hidayat, E. Jak, S.A. Decterov, Critical assessment and thermodynamic modeling of the Cu-Fe-O system, *Calphad.* 41 (2013) 160–179. doi:10.1016/j.calphad.2013.04.001.
 - [41] A. Balagurov, I. Bobrikov, V. Yu Pomjakushin, D. Sheptyakov, V. Yu Yushankhai, Interplay between structural and magnetic phase transitions in copper ferrite studied with high-resolution neutron diffraction, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 (2014) 591–599. doi:10.1016/j.jmmm.2014.08.092.

- [42] A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, M.S. Maschenko, D. Sangaa, V.G. Simkin, Structural phase transition in CuFe₂O₄ spinel, *Crystallogr. Reports*. 58 (2013) 710–717. doi:10.1134/S1063774513040044.
- [43] A. Bazgir, G. Hosseini, R. Ghahremanzadeh, Copper Ferrite Nanoparticles: An Efficient and Reusable Nanocatalyst for a Green One-Pot, Three-component Synthesis of Spirooxindoles in Water, (n.d.). doi:10.1021/co400057h.
- [44] Black Tubus, No Title, (2017). https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schematic_view_of_imaging_and_diffraction_modes_in_TEM.tif (accessed August 7, 2019).
- [45] HenrikMidtby, No Title, (n.d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/File:CharacteristicRadiation.svg>.
- [46] NITROGEN (FIXED)-AMMONIA, 2014. <https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-nitro.pdf> (accessed August 12, 2019).
- [47] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, in: *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009. doi:10.1002/14356007.a05_313.pub2.
- [48] Z. Huang, F. He, D. Chen, K. Zhao, G. Wei, A. Zheng, Z. Zhao, H. Li, Investigation on reactivity of iron nickel oxides in chemical looping dry reforming, *Energy*. 116 (2016) 53–63. doi:10.1016/j.energy.2016.09.101.
- [49] L.Y. Dolgikh, I.L. Stolyarchuk, I. V. Vasylenko, Y.I. Pyatnitsky, P.E. Strizhak, Influence of the Composition of Nanosized MFe₂O₄ Spinel (M = Ni, Co, Mn) on Their Catalytic Properties in the Steam Reforming of Ethanol, *Theor. Exp. Chem.* 49 (2013) 185–192. doi:10.1007/s11237-013-9313-y.
- [50] X. Cai, H. Wang, Q. Zhang, J. Tong, Selective oxidation of styrene efficiently catalyzed by spinel Mg–Cu ferrite complex oxides in water, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 69 (2014) 33–39. doi:10.1007/s10971-013-3181-8.
- [51] J. Tong, X. Cai, H. Wang, Q. Zhang, Improvement of catalytic activity in selective oxidation of styrene with H₂O₂ over spinel Mg–Cu ferrite hollow spheres in water, *Mater. Res. Bull.* 55 (2014) 205–211. doi:10.1016/j.materresbull.2014.04.038.
- [52] N. Ma, Y. Yue, W. Hua, Z. Gao, Selective oxidation of styrene over nanosized spinel-type Mg_xFe_{3-x}O₄ complex oxide catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 251 (2003) 39–47. doi:10.1016/S0926-860X(03)00306-5.
- [53] M. Kooti, M. Afshari, Magnetic cobalt ferrite nanoparticles as an efficient catalyst for oxidation of alkenes, *Sci. Iran.* 19 (2012) 1991–1995. doi:10.1016/j.scient.2012.05.005.
- [54] F. Chen, C. Topf, J. Radnik, C. Kreyenschulte, H. Lund, M. Schneider, A.E. Surkus, L. He, K. Junge, M. Beller, Stable and Inert Cobalt Catalysts for Highly Selective and Practical Hydrogenation of C≡N and C=O Bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8781–8788. doi:10.1021/jacs.6b03439.
- [55] A. Goyal, S. Bansal, V. Kumar, J. Singh, S. Singhal, Mn substituted cobalt ferrites (CoMn_xFe_{2-x}O₄ (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)): As magnetically separable heterogeneous nanocatalyst for the reduction of nitrophenols, *Appl. Surf. Sci.* 324 (2015) 877–889. doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.065.
- [56] R. Hudson, C.-J. Li, A. Moores, Green Chemistry Magnetic copper–iron nanoparticles as simple heterogeneous catalysts for the azide–alkyne click reaction in water, *Green Chem.* 14 (2012). doi:10.1039/c2gc16421c.
- [57] A.S. Kumar, M.A. Reddy, M. Knorn, O. Reiser, B. Sreedhar, Magnetically Recoverable CuFe₂O₄ Nanoparticles: Catalyzed Synthesis of Aryl Azides and 1,4-Diaryl-1,2,3-triazoles from Boronic Acids in Water, *European J. Org. Chem.* 2013 (2013) 4674–4680. doi:10.1002/ejoc.201300343.
- [58] S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann, M. Beller, The Catalytic Amination of Alcohols, *ChemCatChem*. 3 (2011) 1853–1864. doi:10.1002/cctc.201100255.
- [59] M. Pera-Titus, F. Shi, Catalytic Amination of Biomass-Based Alcohols, *ChemSusChem*. 7 (2014) 720–722. doi:10.1002/cssc.201301095.
- [60] Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, The ruthenium catalyzed N-alkylation and N-heterocyclization of aniline using alcohols and aldehydes, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2667–2670. doi:10.1016/S0040-4039(01)92965-X.
- [61] R. Grigg, T.R.B. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, N. Tongpenyai, Transition metal-catalysed N-alkylation of amines by alcohols, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 0 (1981) 611. doi:10.1039/c39810000611.
- [62] R. Cano, D.J. Ramón, M. Yus, Impregnated Ruthenium on Magnetite as a Recyclable Catalyst for the N-Alkylation of Amines, Sulfonamides, Sulfinamides, and Nitroarenes Using Alcohols as Electrophiles by a Hydrogen Autotransfer Process, *J. Org. Chem.* 76 (2011) 5547–5557. doi:10.1021/jo200559h.
- [63] H. Liu, G.-K. Chuah, S. Jaenicke, N-alkylation of amines with alcohols over alumina-entrapped Ag catalysts using the “borrowing hydrogen” methodology, *J. Catal.* 292 (2012) 130–137. doi:10.1016/J.JCAT.2012.05.007.
- [64] J. He, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Selective Synthesis of Secondary Amines via N-Alkylation of Primary Amines and Ammonia with Alcohols by Supported Copper Hydroxide Catalysts, *Chem. Lett.* 39 (2010) 1182–1183. doi:10.1246/cl.2010.1182.
- [65] M.M. Reddy, M.A. Kumar, P. Swamy, M. Naresh, K. Srujana, L. Satyanarayana, A. Venugopal, N. Narender, N-Alkylation of amines with alcohols over nanosized zeolite beta, *Green Chem.* 15 (2013) 3474.

- doi:10.1039/c3gc41345d.
- [66] C.F. Winans, H. Adkins, THE ALKYLATION OF AMINES AS CATALYZED BY NICKEL, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 306–312. doi:10.1021/ja01340a046.
 - [67] X. Cui, X. Dai, Y. Deng, F. Shi, Development of a general non-noble metal catalyst for the benign amination of alcohols with amines and ammonia, *Chem. - A Eur. J.* 19 (2013) 3665–3675. doi:10.1002/chem.201203417.
 - [68] M. Nikoorazm, @bullet Arash, G.-C. @bullet, F. Ghorbani, @bullet Houri, M. @bullet, Z. Karamshahi, Bidentate salen Cu(II) complex functionalized on mesoporous MCM-41 as novel nano catalyst for the oxidative coupling of thiols into disulfides using urea hydrogen peroxide (UHP), (2014). doi:10.1007/s10934-014-9892-6.
 - [69] K. Zhou, R. Wang, B. Xu, Y. Li, Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes, *Nanotechnology*. 17 (2006) 3939–3943. doi:10.1088/0957-4484/17/15/055.
 - [70] J. Young Kim, J. Chan Park, H. Kang, H. Song, K. Hyun Park, CuO hollow nanostructures catalyze [3 + 2] cycloaddition of azides with terminal alkynes, *Chem. Commun.* 46 (2010) 439–441. doi:10.1039/B917781G.
 - [71] H.G. El-Shobaky, Y.M. Fahmy, Cordierite as catalyst support for nanocrystalline CuO/Fe₂O₃ system, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1701–1713. doi:10.1016/J.MATERRESBULL.2006.02.015.
 - [72] K. Faungnawakij, Y. Tanaka, N. Shimoda, T. Fukunaga, R. Kikuchi, K. Eguchi, Hydrogen production from dimethyl ether steam reforming over composite catalysts of copper ferrite spinel and alumina, *Appl. Catal. B Environ.* 74 (2007) 144–151. doi:10.1016/J.APCATB.2007.02.010.
 - [73] J.J. Couderc, S. Fritsch, M. Brieu, G. Vanderschaeve, M. Fagot, & A. Rousset, A transmission electron microscopy study of lattice defects in Mn₃O₄ hausmannite, *Philos. Mag. B.* 70 (1994) 1077–1094. doi:10.1080/01418639408240274.
 - [74] P. Ewels, T. Sikora, V. Serin, C.P. Ewels, L. Lajaunie, A Complete Overhaul of the Electron Energy-Loss Spectroscopy and X-Ray Absorption Spectroscopy Database: eelsdb.eu, *Microsc. Microanal.* 22 (2016) 717–724. doi:10.1017/S1431927616000179.
 - [75] R.F Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope Third Edition*, Third edit, Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA, New York Dordrecht Heidelberg London, 2011.
 - [76] V. Polshettiwar, R.S. Varma, Green chemistry by nano-catalysis, *Green Chem.* 12 (2010) 743. doi:10.1039/b921171c.
 - [77] S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann, M. Beller, The Catalytic Amination of Alcohols, *ChemCatChem*. 3 (2011) 1853–1864. doi:10.1002/cctc.201100255.
 - [78] M. Pera-Titus, F. Shi, Catalytic Amination of Biomass-Based Alcohols, *ChemSusChem*. 7 (2014) 720–722. doi:10.1002/cssc.201301095.
 - [79] M. Pelckmans, T. Renders, S. Van de Vyver, B.F. Sels, Bio-based amines through sustainable heterogeneous catalysis, *Green Chem.* 19 (2017) 5303–5331. doi:10.1039/C7GC02299A.
 - [80] Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, The ruthenium catalyzed N-alkylation and N-heterocyclization of aniline using alcohols and aldehydes, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2667–2670. doi:10.1016/S0040-4039(01)92965-X.
 - [81] R. Grigg, T.R.B. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, N. Tongpenyai, Transition metal-catalysed N-alkylation of amines by alcohols, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 611. doi:10.1039/c39810000611.
 - [82] G.E. Dobereiner, R.H. Crabtree, Dehydrogenation as a Substrate-Activating Strategy in Homogeneous Transition-Metal Catalysis, *Chem. Rev.* 110 (2010) 681–703. doi:10.1021/cr900202j.
 - [83] R.H. Crabtree, Homogeneous Transition Metal Catalysis of Acceptorless Dehydrogenative Alcohol Oxidation: Applications in Hydrogen Storage and to Heterocycle Synthesis, *Chem. Rev.* 117 (2017) 9228–9246. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00556.
 - [84] K. Fujita, Z. Li, N. Ozeki, R. Yamaguchi, N-Alkylation of amines with alcohols catalyzed by a Cp*Ir complex, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 2687–2690. doi:10.1016/S0040-4039(03)00371-X.
 - [85] O. Saidi, A.J. Blacker, G.W. Lamb, S.P. Marsden, J.E. Taylor, J.M.J. Williams, Borrowing Hydrogen in Water and Ionic Liquids: Iridium-Catalyzed Alkylation of Amines with Alcohols, *Org. Process Res. Dev.* 14 (2010) 1046–1049. doi:10.1021/op100024j.
 - [86] C. Gunanathan, D. Milstein, Selective Synthesis of Primary Amines Directly from Alcohols and Ammonia, *Angew. Chemie Int. Ed.* 47 (2008) 8661–8664. doi:10.1002/anie.200803229.
 - [87] T. Yan, B.L. Feringa, K. Barta, Benzylamines via Iron-Catalyzed Direct Amination of Benzyl Alcohols, *ACS Catal.* 6 (2016) 381–388. doi:10.1021/acscatal.5b02160.
 - [88] T. Yan, B.L. Feringa, K. Barta, Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5602. doi:10.1038/ncomms6602.
 - [89] T. Yan, B.L. Feringa, K. Barta, Direct N-alkylation of unprotected amino acids with alcohols, *Sci. Adv.* 3 (2017) eaao6494. doi:10.1126/sciadv.aao6494.
 - [90] S. Elangovan, J. Neumann, J.-B. Sortais, K. Junge, C. Darcel, M. Beller, Efficient and selective N-alkylation of

- amines with alcohols catalysed by manganese pincer complexes, *Nat. Commun.* 7 (2016) 12641. doi:10.1038/ncomms12641.
- [91] S. Rösler, M. Ertl, T. Irrgang, R. Kempe, Cobalt-Catalyzed Alkylation of Aromatic Amines by Alcohols, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 15046–15050. doi:10.1002/anie.201507955.
- [92] G. Zhang, Z. Yin, S. Zheng, Cobalt-Catalyzed N-Alkylation of Amines with Alcohols, *Org. Lett.* 18 (2016) 300–303. doi:10.1021/acs.orglett.5b03461.
- [93] K. Shimizu, Heterogeneous catalysis for the direct synthesis of chemicals by borrowing hydrogen methodology, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1412–1427. doi:10.1039/C4CY01170H.
- [94] R. Cano, D.J. Ramón, M. Yus, Impregnated Ruthenium on Magnetite as a Recyclable Catalyst for the N-Alkylation of Amines, Sulfonamides, Sulfinamides, and Nitroarenes Using Alcohols as Electrophiles by a Hydrogen Autotransfer Process, *J. Org. Chem.* 76 (2011) 5547–5557. doi:10.1021/jo200559h.
- [95] H. Liu, G.-K. Chuah, S. Jaenicke, N-alkylation of amines with alcohols over alumina-entrapped Ag catalysts using the “borrowing hydrogen” methodology, *J. Catal.* 292 (2012) 130–137. doi:10.1016/J.JCAT.2012.05.007.
- [96] K. Shimizu, M. Nishimura, A. Satsuma, γ -Alumina-Supported Silver Cluster for *N*-Benzoylation of Anilines with Alcohols, *ChemCatChem*. 1 (2009) 497–503. doi:10.1002/cctc.200900209.
- [97] R. Martínez, D.J. Ramón, M. Yus, Selective N-monoalkylation of aromatic amines with benzylic alcohols by a hydrogen autotransfer process catalyzed by unmodified magnetite, *Org. Biomol. Chem.* 7 (2009) 2176. doi:10.1039/b901929d.
- [98] C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque, P.L. Gai, Highly active and selective supported iron oxide nanoparticles in microwave-assisted N-alkylations of amines with alcohols, *Green Chem.* 12 (2010) 1281. doi:10.1039/c003410j.
- [99] Y. Peng, W. Pan, N. Wang, J.-E. Lu, S. Chen, Front Cover: Ruthenium Ion-Complexed Graphitic Carbon Nitride Nanosheets Supported on Reduced Graphene Oxide as High-Performance Catalysts for Electrochemical Hydrogen Evolution (*ChemSusChem* 1/2018), *ChemSusChem*. 11 (2018) 1–1. doi:10.1002/cssc.201702374.
- [100] J. He, K. Yamaguchi, N. Mizuno, Selective Synthesis of Secondary Amines via *N*-Alkylation of Primary Amines and Ammonia with Alcohols by Supported Copper Hydroxide Catalysts, *Chem. Lett.* 39 (2010) 1182–1183. doi:10.1246/cl.2010.1182.
- [101] M.M. Reddy, M.A. Kumar, P. Swamy, M. Naresh, K. Srjana, L. Satyanarayana, A. Venugopal, N. Narendar, N-Alkylation of amines with alcohols over nanosized zeolite beta, *Green Chem.* 15 (2013) 3474. doi:10.1039/c3gc41345d.
- [102] H. Yang, X. Cui, X. Dai, Y. Deng, F. Shi, Carbon-catalysed reductive hydrogen atom transfer reactions, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6478. doi:10.1038/ncomms7478.
- [103] C.F. Winans, H. Adkins, THE ALKYLATION OF AMINES AS CATALYZED BY NICKEL, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 306–312. doi:10.1021/ja01340a046.
- [104] K. Shimizu, K. Kon, W. Onodera, H. Yamazaki, J.N. Kondo, Heterogeneous Ni Catalyst for Direct Synthesis of Primary Amines from Alcohols and Ammonia, *ACS Catal.* 3 (2013) 112–117. doi:10.1021/cs3007473.
- [105] A. Tomer, F. Wyrwalski, C. Przybylski, J.-F. Paul, E. Monflier, M. Pera-Titus, A. Ponchel, Facile preparation of Ni/Al₂O₃ catalytic formulations with the aid of cyclodextrin complexes: Towards highly active and robust catalysts for the direct amination of alcohols, *J. Catal.* 356 (2017) 111–124. doi:10.1016/J.JCAT.2017.10.006.
- [106] K. Shimizu, N. Imaiida, K. Kon, S.M.A. Hakim Siddiki, A. Satsuma, Heterogeneous Ni Catalysts for N-Alkylation of Amines with Alcohols, *ACS Catal.* 3 (2013) 998–1005. doi:10.1021/cs4001267.
- [107] A.Y.K. Leung, K. Hellgardt, K.K. “Mimi” Hii, Catalysis in Flow: Nickel-Catalyzed Synthesis of Primary Amines from Alcohols and NH₃, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 5479–5484. doi:10.1021/acssuschemeng.8b00338.
- [108] Y. Qi, H. Yu, Q. Cao, B. Dong, X. Mu, A. Mao, Y. Qi, H. Yu, Q. Cao, B. Dong, X. Mu, A. Mao, Nickel Catalyzed Conversion of Cyclohexanol into Cyclohexylamine in Water and Low Boiling Point Solvents, *Catalysts*. 6 (2016) 63. doi:10.3390/catal6050063.
- [109] M. Abbasi, N. Nowrouzi, H. Latifi, Selective synthesis of organic sulfides or disulfides by solvent exchange from aryl halides and KSCN catalyzed by NiCl₂·6H₂O, *J. Organomet. Chem.* 822 (2016) 112–117. doi:10.1016/J.JORGACHEM.2016.08.026.
- [110] M. Imabeppu, K. Kiyoga, S. Okamura, H. Shoho, H. Kimura, One-step amination of α,ω -alkylenediols over Cu/Ni-based catalysts, *Catal. Commun.* 10 (2009) 753–757. doi:10.1016/J.CATCOM.2008.10.046.
- [111] H. Abe, Y. Yokota, K. Okabe, Amination catalysts for the production of N, N-dimethyldodecylamine from dodecyl alcohol and dimethylamine, *Appl. Catal.* 52 (1989) 171–179. doi:10.1016/0166-9834(89)80001-6.
- [112] H. Kimura, K. Matsutani, S. Tsutsumi, S. Nomura, K. Ishikawa, Y. Hattori, M. Itahashi, H. Hoshino, Basic function of Cu/Ni-based catalyst in a colloidal state for one-pot amination alcohols to N,N-dimethyl tertiary amines, *Catal. Letters*. 99 (2005) 119–131. doi:10.1007/s10562-005-2104-x.
- [113] M.Y. Malca, H. Bao, T. Bastaille, N.K. Saadé, J.M. Kinsella, T. Frišić, A. Moores, Mechanically Activated Solvent-Free Assembly of Ultrasmall Bi₂S₃ Nanoparticles: A Novel, Simple, and Sustainable Means To Access

- Chalcogenide Nanoparticles, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7766–7773. doi:10.1021/acs.chemmater.7b02134.
- [114] M.J. Rak, N.K. Saadé, T. Friščić, A. Moores, Mechano-synthesis of ultra-small monodisperse amine-stabilized gold nanoparticles with controllable size, *Green Chem.* 16 (2014) 86–89. doi:10.1039/C3GC41827H.
- [115] M.J. Rak, T. Friščić, A. Moores, One-step, solvent-free mechano-synthesis of silver nanoparticle-infused lignin composites for use as highly active multidrug resistant antibacterial filters, *RSC Adv.* 6 (2016) 58365–58370. doi:10.1039/C6RA03711A.
- [116] U.R. Kortshagen, R.M. Sankaran, R.N. Pereira, S.L. Girshick, J.J. Wu, E.S. Aydil, Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals: Fundamental Principles, Materials, and Applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 11061–11127. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00039.
- [117] E. V. Shunko, D.E. Stevenson, V.S. Belkin, Inductively Coupling Plasma Reactor With Plasma Electron Energy Controllable in the Range From ~ 6 eV to ~ 100 eV, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 42 (2014) 774–785. doi:10.1109/TPS.2014.2299954.
- [118] D. Vollath, Plasma synthesis of nanoparticles, *KONA Powder Part. J.* 25 (2007) 39–55. doi:10.14356/kona.2007007.
- [119] X. Xie, H.V. Huynh, Tunable Dehydrogenative Amidation versus Amination Using a Single Ruthenium-NHC Catalyst, *ACS Catal.* 5 (2015) 4143–4151. doi:10.1021/acscatal.5b00588.
- [120] N. Kaloglu, I. Özdemir, N. Gürbüz, M. Achard, C. Bruneau, Benzimidazolium sulfonate ligand precursors and application in ruthenium-catalyzed aromatic amine alkylation with alcohols, *Catal. Commun.* 74 (2016) 33–38. doi:10.1016/J.CATCOM.2015.10.028.
- [121] T.A. Geissman, The Cannizzaro Reaction, in: *Org. React.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011: pp. 94–113. doi:10.1002/0471264180.or002.03.
- [122] D. Obermayer, B. Gutmann, C.O. Kappe, Microwave Chemistry in Silicon Carbide Reaction Vials: Separating Thermal from Nonthermal Effects, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 8321–8324. doi:10.1002/anie.200904185.
- [123] J.M.K. and, C.O. Kappe*, Silicon Carbide Passive Heating Elements in Microwave-Assisted Organic Synthesis, (2006). doi:10.1021/JO060692V.
- [124] M. Lukasiewicz, D. Bogdal, J. Pielichowski, Microwave-Assisted Oxidation of Side Chain Arenes by Magtrieve™, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 1269–1272. doi:10.1002/adsc.200303131.
- [125] D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski, A. Miciak, S. Bednarz, Microwave-assisted oxidation of alcohols using Magtrieve™, *Tetrahedron.* 59 (2003) 649–653. doi:10.1016/S0040-4020(02)01533-8.
- [126] A. de la Hoz, Á. Díaz-Ortiz, A. Moreno, Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 164–178. doi:10.1039/B411438H.
- [127] I. Polaert, S. Bastien, B. Legras, L. Estel, N. Braidy, Dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ at 2.45 GHz and heating capacity for potential uses under microwaves, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 (2015) 731–739. doi:10.1016/J.JMMM.2014.09.027.
- [128] K. Shimokawa, T. Atsumi, maho harada, R.E. Ward, M. Nakayama, Y. Kumagai, F. Oba, N.L. Okamoto, K. Kanamura, T. Ichitsubo, Zinc-Based Spinel Cathode Materials for Magnesium Rechargeable Batteries: Toward Reversible Spinel–Rocksalt Transition, *J. Mater. Chem. A.* (2019). doi:10.1039/C9TA02281C.